



TITLE:

発光半導体材料ZnTeに関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

藤田, 茂夫

CITATION:

藤田, 茂夫. 発光半導体材料ZnTeに関する研究. 京都大学, 1975, 工学博士

ISSUE DATE:

1975-11-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r2919>

RIGHT:

発光半導体材料ZnTeに関する研究

1975年5月

藤田茂夫

発光半導体材料ZnTeに関する研究

1975年5月

藤 田 茂 夫

DOC
1975
12
電気系

発光半導体材料 ZnTe に関する研究

内 容 梗 概

本論文は、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体 ZnTe の発光半導体材料としての研究とそれに関連した光物性に関する研究について述べたものである。その内容は単結晶の育成、評価および特性と発光デバイスへの応用に関するものである。なお論文は7章から構成されている。

第1章においては、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体が半導体工学において占める主要な位置について述べるとともに、ZnTe 単結晶の基本的な性質ならびに本研究に関連した研究の沿革と現状について述べ、ZnTe を発光材料として利用するための未解決の問題点を明らかにし、その問題解決にあたって必要な研究方法を具体的に提示することによって本研究の意義ならびに目的を明確にした。

第2章においては、ZnTe のバルク単結晶およびエピタキシャル成長層の育成方法および結果について述べ、その育成条件について論じた。気相、溶液、および変型ブリッジマン法によって育成したバルク単結晶の晶癖を観察し、育成条件との関連性を検討して、均一で大きな ZnTe バルク単結晶は、変型ブリッジマン法で容易に育成し得ることを示した。また ZnTe を含むⅡ-Ⅵ族化合物間のヘテロ接合形成に液相エピタキシャル法を適用して良好な成長層形態を示すヘテロエピタキシャル成長層を得ることに成功し、かつ、その成長層形態と成長条件との関連性を明らかにした。

第3章においては、育成したバルク単結晶およびエピタキシャル成長層の評価について論じた。種々の方法によって育成したバルク単結晶の結晶性を検討し、かつ電気的特性ならびにホトルミネッセンスの測定を行い、それらの単結晶に対して得られた結果を比較し、その普遍性あるいは特異性を検討することによって発光材料としての有用性について論じた。液相エピタキシャル成長層の単結晶性をX線解析によって確認し、さらにヘテロエピタキシャル成長における界面の結晶状態を顕微鏡、E.M.X. (Electron Microprobe X-ray Analyser) および光透過特性の観測結果から評価し、成長条件との関連性を検討して、一様な界面を得るための成長条件について述べた。またヘテロエピタキシャル成長層の電気的特性ならびにホトルミネッセンスの測定結果を、バルク単結晶における結果と比較検討して、成長層におけるこれらの特性が格子定数および熱膨張係数の相違によって大きな影響を受けることを示した。

第4章においては、酸素ドーピング ZnTe 単結晶の等電子的トラップによる発光(赤色発光)の熱処理効果、ならびにアンドープあるいは浅いアクセプター不純物をドーピングした ZnTe 単結晶における吸収端近傍発光(緑色発光)の発光機構に関する研究結果を述べた。ZnTe 単結晶における赤色発光の熱処理効果の測定から、赤色発光中心の活性化に必要な熱処理温度にきまり値が存在すること、さらにその活性化に冷却過程が関与しているこ

とを実験的に明らかにし、赤色発光に生来の欠陥 (native defects) が非輻射的な作用をするものとして説明を行った。また ZnTe 単結晶の緑色発光に関しては、不純物の種類あるいは濃度による発光スペクトルの相違の比較検討および発光スペクトルの温度依存性等の測定結果を基礎にして、緑色発光の発光機構に関する従来の解釈に再検討を加え、その発光機構に関する新しい解釈を提案した。

第5章および第6章では、第2章から第4章までに述べた研究結果を基礎にして、ZnTeの MIS 構造および ZnTe を含むヘテロ構造を素材としたダイオードの電気的特性ならびに注入型エレクトロルミネッセンス (EL) について述べ、発光デバイスとしての応用の可能性について論じた。すなわち、第5章においては、ZnTe MIS (metal-insulator-semiconductor) 構造ダイオードを、ドナー不純物の拡散法および液相エピタキシャル成長法により製作して、その電気的特性と EL 特性を述べた。また EL 発光の動作機構を考察して少数キャリアの注入が複注入電流によりもたらされることを示し、さらにこれらのダイオードにおける EL の効率が高抵抗層の均一性に依存することを述べた。

第6章においては、ZnTe を含む II-VI 族化合物間 p-n ヘテロ接合ダイオードの電気的特性を測定して、電流輸送機構を詳細に論じ、また EL 発光スペクトルを測定するとともにその発光動作機構を考察した。この結果、これらのヘテロ接合ダイオードの特性は、格子定数および熱膨張係数の相違に由来する界面準位によって大きな影響を受けることを示した。またとくに ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合において青色 EL 発光を観測し、青色 EL 発光デバイス実用化への可能性が存在することを指摘した。

第7章では本研究で得られた結果をまとめた。

目 次

第1章	序 論	1
	文 献	4
第2章	ZnTe バルク単結晶およびエピタキシャル成長層の育成	6
2-1	序	6
2-2	原 料	7
2-3	気相成長法	8
2-3-1	単結晶の育成	9
2-3-2	結晶の観察	10
2-4	溶液成長法	11
2-4-1	単結晶の育成	12
2-4-2	結晶の観察	12
2-5	変型ブリッジマン法	14
2-5-1	単結晶の育成	14
2-5-2	結晶の観察	17
2-6	液相エピタキシャル成長法	17
2-6-1	単結晶基板および溶質の準備	18
2-6-2	溶媒の選択	20
2-6-3	成長装置および方法	21
2-6-4	成長層の観察	23
2-6-5	成長層形態に関する考察	29
2-7	ま と め	32
	文 献	33
第3章	ZnTe バルク単結晶およびエピタキシャル成長層の評価	35
3-1	序	35
3-2	ZnTe バルク単結晶の評価	35
3-2-1	単結晶中の黒点と化学量論的組成	35
3-2-2	単結晶の電気的特性	38
3-2-3	ホトルミネッセンスによる単結晶の評価	43
3-3	エピタキシャル成長層の評価	46

3-3-1	X線解析	46
3-3-2	界面の結晶状態	48
3-3-3	成長層の電気的特性	51
3-3-4	ホトルミネッセンスによる成長層の評価	54
3-4	まとめ	56
	文献	59
第4章	ZnTe単結晶のルミネッセンス特性	60
4-1	序	60
4-2	ZnTeにおける等電子的トラップによる励起子発光	60
4-3	ZnTeにおける吸収端近傍の発光	61
4-4	試料の準備	63
4-5	測定方法	64
4-6	ZnTe:Oにおける赤色発光の熱処理効果	65
4-6-1	赤色発光スペクトル特性	65
4-6-2	赤色発光の熱処理効果に関する考察	67
4-7	ZnTeにおける吸収端近傍発光の発光機構	68
4-7-1	アンドープ ZnTe の発光機構	68
4-7-2	浅いアクセプター不純物をドーパした ZnTe の発光機構	72
4-7-3	発光機構に関する考察	76
4-8	まとめ	78
	文献	79
第5章	ZnTe MIS型ダイオードの電気的特性と注入型エレクトロルミネッセンス	80
5-1	序	80
5-2	ダイオードの製作	80
5-2-1	単結晶の準備	81
5-2-2	不純物拡散条件とエピタキシャル成長条件	81
5-2-3	ダイオードの製作	83
5-3	電気的特性	83
5-3-1	容量-電圧特性	83
5-3-2	電流-電圧特性	84
5-4	発光特性	85
5-4-1	発光スペクトル	85
5-4-2	発光強度の電流依存性	87

5-5	考 察	88
5-5-1	電流輸送機構に関する考察	88
5-5-2	発光特性に関する考察	91
5-6	ま と め	92
	文 献	93
第6章	ZnTeを含むヘテロ接合の電気的特性と注入型エレクトロルミネッセンス	95
6-1	序	95
6-2	ヘテロ接合の電気的特性に関する理論	96
6-2-1	拡散モデル	97
6-2-2	再結合-トンネルモデル	99
6-3	ダイオードの製作	101
6-4	電気的特性	102
6-4-1	容量-電圧特性	103
6-4-2	エネルギーバンド構造	104
6-4-3	電流-電圧特性	106
6-4-4	電流輸送機構に関する検討	109
6-5	電気的特性に関する考察	110
6-6	発光特性	111
6-6-1	発光スペクトル	111
6-6-2	発光特性に及ぼす熱処理の影響	113
6-6-3	発光強度の電流依存性と外部量子効率	114
6-6-4	ホトルミネッセンス測定による発光機構の検討	115
6-7	発光特性に関する考察	118
6-8	ま と め	120
	文 献	121
第7章	結 論	123
	謝 辞	126
	本研究に関する発表	127

第 1 章 序 論

1948年にトランジスタが誕生して以来、GeとSiを中心とする半導体の基礎物性および応用開発に関する研究が、固体物理学および高度の工学技術を背景として広範囲にかつ精密に行われ、集積回路に代表される今日の固体電子工学の隆盛を築いた。この間、半導体材料は、GeやSiというⅣ族元素半導体だけでなく、1952年にH.Welker¹⁾によって提唱されたⅢ-Ⅴ族化合物を中心とした多数の化合物も半導体材料として研究が重ねられてきた。このような化合物半導体の出現は、単にダイオードやトランジスタ用としての素材の種類の量的な変化を意味するだけではなかった。むしろこれらの化合物の研究によって、GeやSiとはまったく異なった物理的性質に基づく新しい現象を利用したデバイスへの応用の可能性が次第に明らかにされたのである。このように、半導体工学における質的な変化の大きな担い手として化合物半導体が注目を浴びようになり、化合物半導体の研究は半導体物理学や半導体工学における大きな分野を占めるに至った。とりわけⅢ-Ⅴ族化合物半導体に関して、GeやSiで培われた膨大かつ精密な資料や技術革新を背景に、それらの化合物に固有のエネルギーバンド構造に立脚したオプトエレクトロニックデバイスさらには機能デバイスを目指して、基礎的、実用的研究が精力的に行われている。

ここでⅢ-Ⅴ族化合物半導体が半導体工学のなかで占めてきた位置について考えてみよう。GeやSiが間接遷移型のエネルギーバンド構造を持ち、結晶はその構成原子がすべて共有結合から成るダイヤモンド型構造であるのに対して、Ⅲ-Ⅴ族化合物は直接遷移型のエネルギーバンド構造を持ち、結晶はⅢ族およびⅤ族原子が共有結合とイオン結合の双方による結合状態から成る閃亜鉛鉱あるいはウルツ鉱型構造である。このように結晶構成原子の結合状態が、共有結合とイオン結合の双方から成立つ場合には、一般に結晶の禁制帯幅が増大する傾向を示す²⁾。したがって、多くのⅢ-Ⅴ族化合物は可視光領域に対応した広い禁制帯幅をもつという大きな特徴を有するので、主としてルミネッセンスや光伝導効果等の光と固体内電子との相互作用に基づく現象あるいはこれらの現象を利用したデバイスに関する研究が盛んに行われてきた。1950年代までにおいては、これらの研究対象となったのは主としてZnSやCdSの粉末材料であって、ルミネッセンスの発光中心や発光機構あるいは光伝導機構に関して得られた知見は粉末材料の故に制約を受け、かつ信頼性に欠けるものであった。これらの化合物を含むⅢ-Ⅴ族化合物の物性が次第に明確にされてきたのは1960年代に入り、単結晶育成技術の進歩によって、比較的純度のよい大きな単結晶が得られるようになってからである。このようななかで1967年にM.AvenとJ.S.Prennerにより“Physics and Chemistry of Ⅲ-Ⅴ Compounds”が編集され³⁾、さらに同年Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体に関する国際会議(Ⅲ-Ⅴ Semiconducting Compounds, 1967 International Conference)がアメリカにおいて開催され⁴⁾、Ⅲ-Ⅴ族化合物における諸現象の解明に大きな足跡を残した。しかしながら、これらの化合物における基礎物性あるいは応用開発に関する研究は、Ⅳ族半導体あるいはⅢ-Ⅴ族化合物におけるそれらの研究に比べかなり遅れているのが現状である。これは、ZnSで代表される広い禁制帯幅をもったⅢ-Ⅴ族化合物における良質の単結晶育成の困難性あるいはこれらの化合物がほとんど同じ母体結晶で高導電率をもったnおよびp型

結晶を得ることが困難であるという、いわゆる非両性半導体であることに由来する応用上の制約等にも起因している。

ZnTe はⅡ-Ⅴ族化合物の一種で、閃亜鉛鉱型⁵⁾の結晶構造(格子定数 6.1037 \AA)⁶⁾をもち、 2.26 eV ⁶⁾という広い禁制帯幅をもった直接遷移型の半導体³⁾で、赤橙色透明の結晶である。p 型 ZnTe 単結晶の電気的性質に関する研究は、M. Aven 等^{7,8)} H. Tubota,⁹⁾ F. F. Morehead 等¹⁰⁾ および B. L. Crowder 等¹¹⁾ によって詳細に行われ、不純物準位あるいは正孔の輸送機構等の基本的性質が次第に明らかになってきた。一方 ZnTe を含む多くのⅡ-Ⅴ族化合物結晶は、その原子間結合のイオン性の増加を反映して自己補償の程度が大きく、したがって、同じ母体結晶で伝導型を任意に変換することが困難であることが知られている。G. Mandel 等¹²⁻¹⁵⁾ は、ZnTe における自己補償について熱力学的考察を行い、自己補償の程度を理論的に計算して、n 型 ZnTe ではドナーがほとんど補償されることを指摘したのに対して、F. A. Kröger は、¹⁶⁾ G. Mandel 等の結果を修正し、n 型 ZnTe における自己補償の程度は、G. Mandel 等の理論から予想されるよりも小さいことを指摘した。この間、A. G. Fischer 等は、¹⁷⁾ $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ という高い抵抗率を持ち、暗中で $73 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、光照射下で $340 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という電子のホール移動度を示す n 型 ZnTe 単結晶を育成したことを報告した。その後、F. J. T. Smith¹⁸⁾ および T. L. Larsen 等¹⁹⁾ によって Al ドープ n 型 ZnTe に関する研究がなされたが、低抵抗の n 型 ZnTe 単結晶はまだ得られていない。ZnTe のエネルギーバンド構造の詳細は、M. Cardona 等²⁰⁾ によって求められた。また N. Watanabe 等は、²¹⁾ 価電子帯におけるスピン軌道分裂のエネルギーが $0.9 \sim 1.0 \text{ eV}$ であることを報告した。さらに、R. E. Nahory 等は、^{22,23)} 基礎吸収端近傍の光吸収および光伝導の実験から、電子の有効質量を $0.09 m$ (m : 電子の静止質量)、重い正孔のそれを $0.6 m$ と評価した。A. Mitsuishi 等、²⁴⁾ A. Manabe 等²⁵⁾ および S. Narita 等²⁶⁾ らによって、Brillouin 帯の中心と端における格子振動エネルギーが求められた。

ZnTe におけるホトルミネッセンス (photoluminescence, PL) に関する研究もこれまで多くの研究者によってなされている。R. E. Dietz 等は、²⁷⁾ ZnTe 単結晶の 20 K における PL と吸収の実験において、 1.9860 eV のゼロホノン線を中心にして、それより低エネルギー側と高エネルギー側にそれぞれ微細構造をもちかつまったく鏡像関係を示す PL および吸収スペクトルを観測した。その後 J. J. Hopfield 等、²⁸⁾ J. D. Cuthbert 等²⁹⁾ および J. L. Merz^{30,31)} らは、これが ZnTe において Te 格子位置に置換した O (酸素) による等電子的トラップ (isoelectronic trap) に束縛された励起子 (exciton) が関与したものであることを理論的、実験的に明らかにした。この ZnTe : O における励起子発光は、室温で約 1.80 eV にピークを持つ幅広いスペクトルを持つ赤色発光を呈する。この発光が熱処理によって大きな影響を受けることは、J. L. Merz³¹⁾ および D. I. Kennedy 等³²⁾ によって報告されたが、この現象についての明確な解明はなされていない。しかしながら、等電子的トラップによる励起子発光が、GaP : Zn, O³³⁾ と GaP : N 等³⁴⁾ で観測されているように、一般に高い発光効率を示すこと³⁵⁾ を考慮するならば、ZnTe : O における赤色発光の熱処理効果に関する研究を通じて、その発光中心の活性化についての知見を得ることにより、ZnTe が発光材料として興味ある研究対象となり得ることが期待される。一方 ZnTe 単結晶の吸収端近傍の PL に関しては、それが緑色発光を呈するという応用上の興味もあって、R. E. Halsted 等、³⁶⁾ S. Tanimizu 等、³⁷⁾ N. Watanabe 等³⁸⁾ および B. L. Crowder 等³⁹⁾ らによって研究され、その発光機構に関する検討が行われてきたが、不明

な点が多いのが現状である。

他方、Ⅱ-Ⅵ族化合物を素材としたエレクトロルミネッセンス (electroluminescence, EL) デバイスの研究は、主として ZnS 粉末材料を用いたものであり、1936 年に G. Destriau⁴⁰⁾ によって見出されたいわゆる衝突電離 (impact ionization) による励起に基づいた EL 現象を利用したものが多かった。この EL は一時照明工学の分野で新しい光源として注目を浴びたが、効率および寿命に難点があることが次第に明らかになるに及んで、照明用光源というよりむしろディスプレイデバイスとしての活路を見出す気運が高まって現在に至っている。一方 EL 現象は衝突電離による励起に基づいたものだけでなく、1923 年に O. W. Lossev⁴⁰⁾ によって SiC 結晶で少数キャリアの注入 (minority-carrier injection) による励起に基づいたいわゆる注入型 EL 現象が発見された。1950 年後半以降、SiC をはじめ、GaAs や GaP 等の Ⅲ-Ⅴ 族化合物あるいは ZnS に代表される多くの Ⅱ-Ⅵ 族化合物等がその素材として使用され研究が進められた。とりわけ GaAs や GaP 等の Ⅲ-Ⅴ 族化合物におけるレーザダイオードあるいは現在実用化されている発光ダイオード等は、この注入型 EL を基礎としており、ディスプレイデバイスをはじめオプトエレクトロニクスの重要な担い手として注入型 EL の研究が続けられてきている。ZnTe 単結晶を素材とした注入型 EL に関する研究も P. C. Eastman 等⁴¹⁾ N. Watanabe 等⁴²⁾ D. I. Kennedy 等⁴³⁾ J. P. Donnelly 等⁴⁴⁾ J. Gu 等⁴⁵⁾ をはじめ多くの研究者によってなされてきた。しかしながら、ZnTe においては前述した自己補償効果のために低抵抗 n 型層の形成が通常の不純物ドーピング法によってはきわめて困難であり、良好な p-n 接合が得られなかったため、一般にそれらの EL 効率は高くなり得なかった。このような材料面での困難を克服するため、ZnSe_xTe_{1-x}⁴⁶⁾ あるいは Zn_xCd_{1-x}Te 等⁴⁷⁾ の混晶による p-n 接合、ZnTe-ZnSe⁴⁸⁾ ZnTe-InAs⁴⁹⁾ ZnTe-CdTe⁵⁰⁾ ZnTe-CdS⁵¹⁾ 等の p-n ヘテロ接合あるいはイオン注入法による ZnTe p-n 接合等⁵²⁾ が提案されその電気的特性や EL 発光特性に関する研究が行われてきた。

以上述べてきたように、ZnTe においてはその基礎的特性とともに禁制帯幅が広いという特徴を利用した発光デバイスへの応用に関する研究が主要な位置を占めている。

本研究は、ZnTe を発光材料として利用する上で不可欠な良質の単結晶を育成し、かつそのホトルミネッセンスを調べて発光機構の解明に寄与するとともに、注入型 EL 発光デバイス材料としての応用の可能性を追求することを主要な目的としている。

以下に本研究の目的をまとめて示す。

- (1) 発光材料として良質の ZnTe バルク単結晶を得る育成条件および育成技術の確立をはかること。またとくに液相エピタキシャル法を Ⅱ-Ⅵ 族化合物の結晶育成に適用して、良好なエピタキシャル成長層の育成条件と技術を確立すること。
- (2) ZnTe バルク単結晶およびエピタキシャル成長層の電気的性質およびホトルミネッセンスを調べて、発光材料としての有用性に関する評価を行うこと。
- (3) ZnTe 単結晶の等電子的トラップによる赤色発光の熱処理効果を調べ、赤色発光の活性化についての知見を得て赤色発光の高効率化をはかるとともに、吸収端近傍発光の発光機構を解明すること。
- (4) ZnTe 単結晶を素材とした発光デバイスならびに ZnTe を含むヘテロ構造を素材としたヘテロ接合発光デバイスの電気的特性および注入型 EL 特性を研究して ZnTe の発光材料としての可能性を明らかにすること。

文 献

- 1) H. Welker : Z. Naturforschg. 7a (1952) 744.
- 2) J. C. Phillips : *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic, 1973) p. 26.
- 3) M. Aven and J. S. Prener (ed.) : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Pub. Co. Amsterdam, 1967).
- 4) D. G. Thomas (ed.) : *II-VI Semiconducting Compounds, 1967 International Conference* (W. A. Benjamin, Inc. New York, 1967).
- 5) W. H. Bragg and W. L. Bragg : Nature 91 (1914) 557.
- 6) A. G. Milnes and D. L. Feucht : *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, 1972) p. 8.
- 7) M. Aven and B. Segall : Phys. Rev. 130 (1963) 81.
- 8) M. Aven : J. appl. Phys. 38 (1967) 4421.
- 9) H. Tubota : Japan. J. appl. Phys. 2 (1963) 259.
- 10) F. F. Morehead and G. Mandel : Phys. Letters 10 (1964) 5.
- 11) B. L. Crowder and W. N. Hammer : Phys. Rev. 150 (1966) 541.
- 12) G. Mandel : Phys. Rev. 134 (1964) A 1073.
- 13) R. S. Title, G. Mandel and F. F. Morehead : Phys. Rev. 136 (1964) A300.
- 14) G. Mandel, F. F. Morehead and P. R. Wagner : Phys. Rev. 136 (1964) A826.
- 15) F. F. Morehead and G. Mandel : Phys. Rev. 137 (1965) A924.
- 16) F. A. Kröger : J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1717.
- 17) A. G. Fischer, J. N. Carides and J. Dresner : Solid State Comm. 2 (1964) 157.
- 18) F. J. T. Smith : Solid State Comm. 9 (1971) 957.
- 19) T. L. Larsen, C. F. Varotto and D. A. Stevenson : J. appl. Phys. 43 (1972) 172.
- 20) M. Cardona and D. L. Greenaway : Phys. Rev. 131 (1963) 98.
- 21) N. Watanabe and S. Usui : Japan. J. appl. Phys. 4 (1965) 467, 5 (1966) 569.
- 22) R. E. Nahory and H. Y. Fan : Phys. Rev. Letters 17 (1966) 251.
- 23) R. E. Nahory and H. Y. Fan : Phys. Rev. 156 (1967) 825.
- 24) A. Mitsuishi, H. Yoshinaga and S. Fujita : J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 1235.
- 25) A. Manabe, A. Mitsuishi and H. Yoshinaga : Japan. J. appl. Phys. 6 (1967) 593.
- 26) S. Narita, H. Harada and K. Nagasaka : J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1176.
- 27) R. E. Dietz, D. G. Thomas and J. J. Hopfield : Phys. Rev. Letters 8 (1962) 391.
- 28) J. J. Hopfield, D. G. Thomas and R. T. Lynch : Phys. Rev. Letters 17 (1966) 312.
- 29) J. D. Cuthbert and D. G. Thomas : Phys. Rev. 154 (1967) 763.
- 30) J. L. Merz : Phys. Rev. 176 (1968) 961.
- 31) J. L. Merz : J. appl. Phys. 42 (1971) 2463.

- 32) D. I. Kennedy and M. J. Russ : J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 847.
- 33) T. N. Morgan, B. Welber and R. N. Bhargava : Phys. Rev. **166** (1968) 751.
C. H. Henry, P. J. Dean and J. D. Cuthert : Phys. Rev. **166** (1968) 754.
- 34) D. G. Thomas, J. J. Hopfield and C. J. Frosch : Phys. Rev. Letters **15** (1965) 857.
D. G. Thomas and J. J. Hopfield : Phys. Rev. **150** (1966) 680.
- 35) 塩谷繁雄 : 応用物理 **41** (1972) 869.
- 36) R. E. Halsted, M. Aven and H. D. Coghil : J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 177.
- 37) S. Tanimizu and Y. Otomo : Phys. Letters **25A** (1967) 745.
- 38) N. Watanabe and S. Usui : Japan. J. appl. Phys. **6** (1967) 1253.
- 39) B. L. Crowder and G. D. Pettit : Phys. Rev. **178** (1969) 1235.
- 40) EL に関する総合的な文献として例えば H. F. Ivey : Trans. IRE **ED-6** (1959) 203.
- 41) P. C. Eastman, R. R. Hearing and P. A. Barnes : Solid State Electr. **7** (1964) 879.
- 42) N. Watanabe, S. Usui and Y. Kanai : Japan. J. appl. Phys. **3** (1964) 427.
- 43) D. I. Kennedy and M. J. Russ : J. appl. Phys. **38** (1967) 4387.
- 44) J. P. Donnelly, A. G. Foyt, W. T. Lindley and G. W. Iseler : Solid State Electr. **13** (1970) 755.
- 45) J. Gu, K. Tonomura, N. Yoshikawa and T. Sakaguchi : J. appl. Phys. **44** (1973) 4692.
- 46) M. Aven : Appl. Phys. Letters **7** (1965) 146.
- 47) F. F. Morehead and G. Mandel : Appl. Phys. Letters **5** (1964) 53.
- 48) A. G. Fischer and W. H. Fonger : Air Force Cambridge Research Laboratories, Contract No. AF-19 (628)-3866, Final Report, 1966, p. 15 (unpublished).
Y. Tsujimoto and M. Fukai : Japan. J. appl. Phys. **6** (1967) 1024.
S. Fujita, K. Itoh, S. Arai, F. Moriai and T. Sakaguchi : Appl. Phys. Letters **20** (1973) 317.
- 49) T. Tamura, T. Moriizumi and K. Takahashi : Japan. J. appl. Phys. **7** (1972) 1024.
- 50) 高瀬弥平 : 京都大学工学修士論文 (1972年3月).
- 51) M. Aven and W. Garwacki : J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 401.
T. Ota, K. Kobayashi and K. Takahashi : J. appl. Phys. **45** (1974) 1750.
- 52) S. L. Hou, K. Beck and J. A. Marley, Jr. : Appl. Phys. Letters **14** (1969) 151.

第 2 章 ZnTe バルク単結晶およびエピタキシャル成長層の育成

2-1 序

ZnTe の結晶成長に必要な Zn - Te 二元系相図は、1911 年、H. Kobayashi¹⁾ によって最初に作成されたが、1964 年、J. Carides 等²⁾ により修正された。以後、ZnTe の結晶成長に際しては、J. Carides 等による相図が用いられてきたが、最近二、三の研究者によって ZnTe の相図の再検討が行われている。T. Inoguchi 等³⁾ は、とくに Te 過剰の組成に対する液相線を示差熱分析法によって詳しく求め、J. Carides 等の報告した液相線と幾分異なる結果を得ている。Zn - Te 二元系においては、Zn および Te の原子比が 1 : 1 のとき最高融点 1295 °C を示し、²⁾ Zn 過剰の組成領域では、Zn の組成の変化に対し、ほとんど融点が変わらないのに対して、Te 過剰の組成に対する融点は、Te 組成の割合の増大とともに急激に低下する。

このように ZnTe の融点は 1295 °C²⁾ であって、室温に至るまでの温度範囲に相転移がなく、他の II - VI 族化合物 ZnS、ZnSe あるいは CdS 等に比べて融点がかかなり低いため、⁴⁾ 結晶製作も比較的容易であり、これまで化学量論的組成 (Zn : Te = 1 : 1) の融液からの ZnTe 単結晶育成の試みも、いくつか報告されている。この場合、ZnTe の融点は成長管として石英を使用する場合の使用限界付近にあるので、結晶成長に際しては必ずしも安全とはいえないが、この温度における ZnTe の平衡蒸気圧は約 0.64 気圧⁴⁾ であって大気圧より低いので、肉厚の石英成長管を用い、ブリッジマン法によって単結晶の育成が行われている。また、A. G. Fischer 等は⁵⁾ 高压熔融炉を用いて、30 ~ 50 気圧の不活性ガス中で行なった Zn 過剰の融液からのブリッジマン法による ZnTe の単結晶育成について報告している。この高压熔融炉による融液からの単結晶育成は、最近になって ZnTe のみならず、ZnS 等の他の高融点 II - VI 族化合物の結晶育成にも適用されており、⁶⁾ 大きな単結晶を得る方法として興味ある育成法である。

このように ZnTe は化学量論的組成の融液からの単結晶育成が可能ではあるが、これらの方法によって育成された結晶は、通常高密度の双晶を含む場合が多く、⁷⁾ また高温成長に付随する汚染や格子欠陥等、化学的・構造的純度といった点で問題がある。

一方 Te 過剰の組成範囲では Zn - Te 系の融点が低下することに注目して Te を融剤としたトラベリングソルベント (traveling solvent) 法⁸⁾ や Te 過剰の組成における融液から変型ブリッジマン法^{3, 9)} で単結晶を育成する試みもなされている。また完全性の高い単結晶を得るため、適当な溶媒を選んで低温成長が可能な溶液成長法¹⁰⁾ によっても単結晶の育成が試みられている。

蒸気圧が高い¹¹⁾ を利用して、気相法による ZnTe の単結晶の育成も行われている。M. Aven 等は¹¹⁾ CdS 単結晶製作について W. W. Piper 等¹²⁾ が行った気相成長法 (パイパー法) を ZnTe の単結晶育成に適用し、1 cm³ 程度の大きさの単結晶からなる結晶塊を得ている。気相成長法は、一般に成長速度が遅く、大きな単結晶を得るためには長時間を必要としまた不純物の添加が困難であるという欠点をもつが、純度や結晶性の良好な単結晶を得ることが可能である。

以上述べて来たように ZnTe バルク単結晶は液相法、気相法いずれの方法によっても製作が可能である。

ZnTe の発光現象に対する理解を深めると同時に、それらの結果を基礎として、その発光材料としての応用の可能性を追究するという本研究の立場からすれば、良質のバルク単結晶を得るためにできる限り低温での成長が可能であると同時に不純物の添加が容易な育成法を採用することが望ましい。しかしながら、ZnTe 単結晶の育成に関して、良質の単結晶を得る育成技術は未だ確立されたとは云い難い。したがって、種々の方法で育成した ZnTe 単結晶の電気的光学的特性を比較し、その特異性、普遍性を検討することは、良質の単結晶を育成するための貴重な基礎資料となり得るものと思われる。このような観点から、本研究では、気相成長法、溶液成長法および変型ブリッジマン法によって ZnTe バルク単結晶を育成した。

一方最近 III-V 族化合物半導体を中心とするオプトエレクトロニクスが、液相エピタキシャル成長技術の導入によって飛躍的に発展したことを考えると、II-VI 族化合物半導体のデバイス化にとってもこの液相エピタキシャル成長技術が重要な役割を演ずることが期待される。従来、II-VI 族化合物においてはその蒸気圧の高いことを利用した昇華法や蒸着法等の気相からのエピタキシャル成長法が、発光デバイスその他の試作研究手段として多くの研究者によって採用されてきたが⁴⁾、液相エピタキシャル成長法による結晶成長の例は現在のところ、きわめて少ない。A. G. Fischer 等¹³⁾ H. Ishida 等¹⁴⁾ R. Widmer 等¹⁵⁾ および T. Tamura 等¹⁶⁾ は、ZnTe や CdTe をこの方法で成長させているが、未だこの種の成長技術は確立されたとは云い難い。これは II-VI 族化合物がほとんど非両性 (non-amphoteric) 半導体であって p-n 接合デバイスの製作がきわめて困難であるという材料面での欠点が存在するため、化合物半導体デバイスの研究開発の対象材料としては、III-V 族化合物ほど重要視されなかったという事情のためで、さらに、II-VI 族化合物の蒸気圧が高いため、III-V 族化合物で用いられている成長技術をそのまま II-VI 族化合物に適用し得るかどうか不明確でなかったこと、また、液相エピタキシャル成長の重要な成長因子である溶媒の選択が困難であったこと、などもその原因と考えられる。本研究では、以上のような状況を考慮して II-VI 族化合物の発光デバイスの製作という応用面を念頭に入れ、液相エピタキシャル成長法によっても結晶成長を行った¹⁷⁾。この場合、ZnTe のホモおよび ZnSe 単結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長とともに、CdTe の ZnTe 単結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長も行ない、第 6 章で取扱う ZnTe を含むヘテロ接合デバイスの特性に関する研究に資した。とくに液相法による II-VI 族化合物間のヘテロエピタキシャル成長を本格的に取上げた研究は本研究が最初であり、その意味では本研究での液相エピタキシャル成長法による結晶成長に関する結果は、将来の II-VI 族化合物のデバイス化への一つの指針となることが期待される。

本章では気相成長法、溶液成長法、および変型ブリッジマン法による ZnTe バルク単結晶の成長方法と、液相エピタキシャル成長法による薄膜結晶成長方法について述べたあと、得られた結晶の観察結果について述べる。

2-2 原 料

バルク単結晶の結晶成長には、成長管としてすべて透明石英アンブルを用いた。この際使用する石英アンブルは、用途に適するように加工した後、水洗し、 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:1$ の混液あるいは $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ の混液で洗滌したのち脱イオン水で十分に水洗し、アセトンで脱水、乾燥させた。この石英アンブル

ルには、溶液成長法及びTe過剰の融液からのブリッジマン法による結晶成長の場合には、内壁にカーボン被膜を施した。これは石英管と結晶との「ぬれ」を少なくし、結晶核の多発を防止するためあるいは、とくにLiやAlを不純物として添加する際、これらと石英管との反応を防止するためである。石英アンプルを真空中に保ち、アセトン蒸気を入れ、1100～1150℃程度で熱分解させることにより、アンプル内壁に強固なカーボン被膜が生成する。このようなカーボン被膜を施したアンプルあるいは透明なアンプルは、原料を装填するに先立ち、約 10^{-5} Torrの真空中で1100～1150℃に加熱し、3～5時間ベーキングを行った。

原料として使用したZnは粒状で99.999% (5N) または、99.9999% (6N)の純度のものであり、Teは塊状の5Nまたは6Nの純度のものである。原料の処理は以下に述べる方法により行った。Znは H_2O_2 に少量のHClを添加した混液によってエッチを行い、表面層を取除いたあと水洗し、超音波洗滌を数回繰返し、アセトンにて脱水後乾燥させた。またTeは、石英アンプルに挿入可能な大きさに砕き、熱した H_2SO_4 でエッチして、表面層を除去したあと、脱イオン水をエッチ液と原料の入ったビーカーに注いで十分水洗し、そのあと超音波洗滌を繰返して浄化し、アセトンで置換、脱水後、乾燥させた。

不純物としては、ドナー不純物としてⅢ族のAlまたはInを選び、またアクセプター不純物としてⅠ族のLiおよびⅤ族のPまたはAsを用いた。さらにZnTeにおける等電子的トラップ(isoelectronic trap)として作用することが知られているOの添加に際してはZnOの粉末を使用した。これらの不純物物質に対する処理は次のような方法によった。Alは粒状Al(5N)を圧延して細かく切った後、 H_3PO_4 と HNO_3 との混液でエッチした。またInは塊状In(5N)を微量切り出し、 H_2O_2 とHClとの混液でエッチした。これらはエッチング処理のあと十分水洗し、超音波洗滌を行って清浄にした。Liは油中に保存された塊状の金属Liをナイフで細かく切ったあと、アセトン中に入れ、油を取去って用いた。Asは真空中に保存された塊状As(5N)を細かく砕き、とくに処理は行わずそのまま用いた。P(5N)及びZnO(3N)はともに粉末であるので処理は行わなかった。

以上のように処理した原料ZnおよびTeあるいは不純物物質を、精密化学天秤で秤量したあと、液相エピタキシャル成長法を除く各々の結晶成長法で使用した。

液相エピタキシャル成長法における原料の処理については本章第6節で述べる。

2-3 気相成長法

気相成長法は蒸気圧の高いⅠ-Ⅶ族化合物の結晶成長にとって有利な方法である。図2.1はP. Goldfinger等¹⁸⁾によって求められたⅠ-Ⅶ族化合物の平衡蒸気圧曲線である。Ⅰ-Ⅶ族化合物の気相成長には、これまで気相反応法、昇華法、化学的輸送法等が主として用いられて来た。本研究では昇華法によるZnTe単結晶育成について述べる。ZnTeの昇華法による結晶成長は、M. Aven等¹¹⁾やD. I. Kennedy等¹⁹⁾らによって行われているが、他のⅠ-Ⅶ族化合物とくに、CdSの昇華法による結晶成長に比べると、まだそれ程一般的ではない。

昇華法は成長管内に原料を真空封入して行う簡単な封管法と、不活性ガス(普通Arガスが使用される)中で昇華させる開管方式のグリーン法(Greene method)²⁰⁾あるいはパイパー法(Piper method)¹²⁾とがある。本研

究では封管法及びパイパー法によって単結晶を育成した。この際、封管法では主にOを添加した単結晶を育成することを目的とした。またZnTeは一般にZn空孔(Zn vacancy)が浅いアクセプターとして作用することが知られているが、¹¹⁾このZn空孔の発光中心としての知見を得るためには純度の高い単結晶が必要である。さらに発光デバイスへの応用という観点からすれば大きな、結晶性の良好な単結晶を得る必要がある。このような意味から不純物を故意に添加せずに、パイパー法による結晶成長も行なった。

2-3-1 単結晶の育成

図2.2に上述の二つの方法における結晶育成過程を示した。結晶成長に先立ち、まずZnTeの粉末試料を作った。前述の処理を行った原料ZnおよびTeを化学量論的組成比に秤量し、石英管に真空封入する($\sim 10^{-5}$ Torr)。これを炉に入れ、1150 \sim 1160 $^{\circ}$ Cで直接加熱合成して得た粉末状あるいは塊状のZnTeをアルミナ製乳鉢でさらに細かい粉末にした。この場合、大気に触れたZnTe粉末は酸化され赤褐色から暗赤色へと変化し、安定ではない。この粉末を水素気流中900 $^{\circ}$ Cで加熱し未反応または過剰のZnやTeを除去くとともに還元した。還元された粉末は鮮明な赤褐色を呈した。これらを直ちに真空槽に保存した。

封管法では、主に酸素添加の単結晶を育成した。高純度Arを満たしたグローブ・ドライボックス中で、還元された粉末とZnO粉末とを十分混合したあと石英アンブルに真空封入し、最高温度1100 $^{\circ}$ C、温度勾配10 $^{\circ}$ C/cmという温度条件で低温側へ昇華させた。炉の温度調節は主にPI二項動作により、SCRを制御して行いその温度制御精度は $\pm 2^{\circ}$ C以内であった。石英アンブルは、先端の形状が円錐形をしたものの他種々のものをを用いたが、いずれの場合にも大きな単結晶は成長せず、最大約3 \times 3 \times 5 mm³程度の単結晶を含む多結晶塊が得られた。

一方パイパー法においては、出発材料として高密度

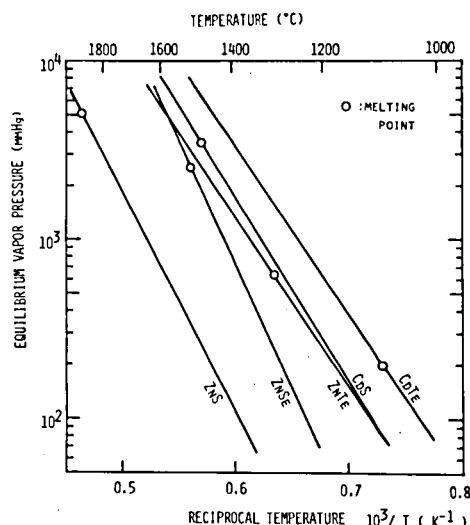


図 2.1 P. Goldfinger 等によって求められた III-V 族化合物の平衡蒸気圧曲線

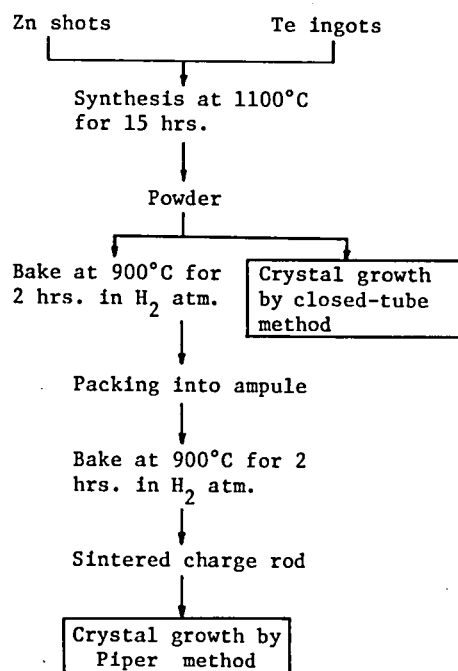


図 2.2 封管法およびパイパー法による結晶育成過程

のZnTe 焼結体チャージ (charge) が必要である。よく洗滌された石英管に水素還元された粉末を入れ、石英棒でつき固めながら充填し、水素雰囲気で900℃ 2時間程度加熱すると棒状の焼結体が得られる。この焼結体を一端が円錐形をした石英アンプルに挿入したのち、アンプルの内径よりわずかに小さい外径の石英管を入れて蓋をした。移動可能なムライト管にこの石英アンプルを装填し、図 2.3 に示すような温度分布を持った炉に入れ、Ar ガスを流しながら最高温度を1150℃ まで上昇させた。この状態における石英アンプル中のZnTe チャージと炉の温度分布は図 2.3 に示した位置関係にあるため、アンプルの先端に残留した不純物等はこの時点で蒸発し先端は清浄となる。またZnTeの蒸気はアンプルの蓋として用いた石英管との間の隙間を通して洩れるが、この部分は、温度が低いため析出した ZnTe 自身によって密閉される。結晶はアンプルの先端がチャージの先端の温度よりも低くなった時点から初まる。この場合焼結体の密度が小さいと、高温で収縮が激しくなり、アンプルの先端と焼結体の前面との空間が増大するため成長開始が遅れるとともに、開始の時点では先端の温度は過飽和領域となって先端以外の管壁にも核が多発して多結晶の原因となる。ムライト管の移動速度は 0.21mm/h に固定し約 12~14 日間かけて ZnTe 単結晶を育成した。本パイパー法における炉は図 2.3 に示したいわゆる釣鐘型の温度分布を持たせるため、三点制御方式によって温度制御を行った。中央の炉の温度調節は、PID 三項動作により SCR を制御して行き 両端の炉の温度は ON-OFF 方式の調節器で調節を行ったが、ヒーター電流を直接 ON-OFF することは温度変動が大きくなるため、炉のヒーターに直列に適当な抵抗体を接続し、この抵抗体に並列に挿入したリレーを ON-OFF することによってヒーター電流を加減し、温度変動を小さくするようにした。中央炉の温度制御精度は 1150℃ で $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内にできたが、両端の炉では $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度であった。

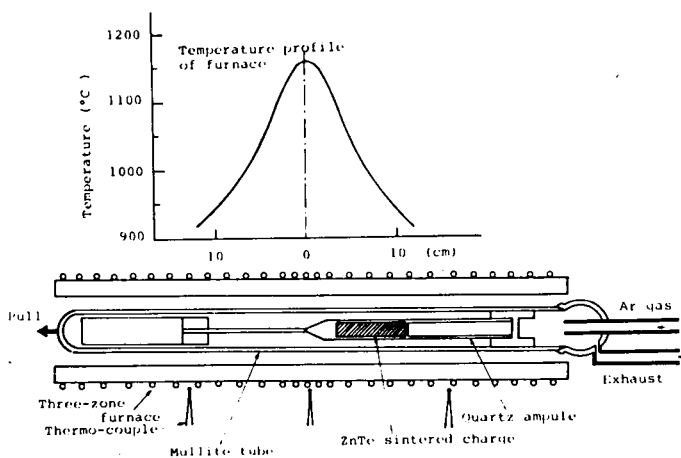


図 2.3 パイパー法による結晶育成炉と炉の温度分布

ンプルの先端がチャージの先端の温度よりも低くなった時点から初まる。この場合焼結体の密度が小さいと、高温で収縮が激しくなり、アンプルの先端と焼結体の前面との空間が増大するため成長開始が遅れるとともに、開始の時点では先端の温度は過飽和領域となって先端以外の管壁にも核が多発して多結晶の原因となる。ムライト管の移動速度は 0.21mm/h に固定し約 12~14 日間かけて ZnTe 単結晶を育成した。本パイパー法における炉は図 2.3 に示したいわゆる釣鐘型の温度分布を持たせるため、三点制御方式によって温度制御を行った。中央の炉の温度調節は、PID 三項動作により SCR を制御して行き 両端の炉の温度は ON-OFF 方式の調節器で調節を行ったが、ヒーター電流を直接 ON-OFF することは温度変動が大きくなるため、炉のヒーターに直列に適当な抵抗体を接続し、この抵抗体に並列に挿入したリレーを ON-OFF することによってヒーター電流を加減し、温度変動を小さくするようにした。中央炉の温度制御精度は 1150℃ で $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内にできたが、両端の炉では $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度であった。

2-3-2 結晶の観察

封管法によって育成された結晶は、上述したように単結晶部分を含む多結晶塊しか得られず利用できる単結晶は小さい。しかしこうして得られた結晶は ZnO の添加濃度 (0.01~0.5 重量%) の如何を問わず暗褐色を呈し、また O ドープ結晶特有の強い赤色ルミネッセンスを示した。

一方パイパー法によって育成した場合の石英アンプルの概観及び ZnTe 単結晶を図 2.4 に示す。結晶は赤褐色透明で、全体にわたり大きな結晶として成長した場合には成長方向と約 60°の角をなして (110) 面に沿ってきれいに劈開するが、一般に双晶が含まれることが多かった。成長管として用いた石英アンプルは

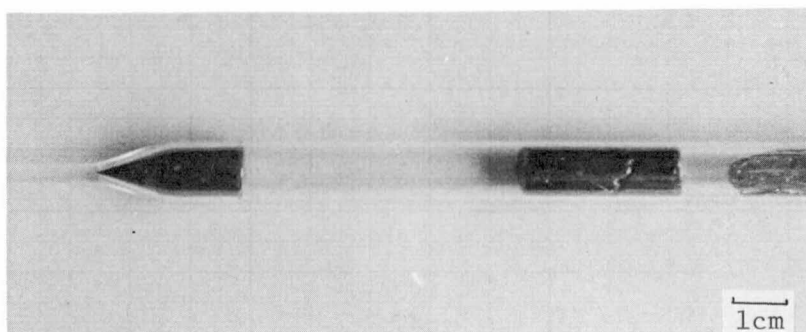


図 2.4 パイパー法による結晶育成後の石英アンプルと単結晶部分の外観。
右側の部分はチャージである。

内径8および13mmのものであったが、8mmの径のアンプルを用いた方が結晶粒界のない大きな単結晶に成長する場合が多かった。このようにして育成したZnTeは、純度の高い結晶が得られるという期待に反して、主としてOによって汚染されていることがホトルミネッセンスを観測することによって明らかになった。これは、高純度Arガス中の残留酸素や、ガス系の不完全さによる空气の混入が原因と思われる。

以上のように、昇華法によって大きい単結晶を得るという観点からは、本研究で行ったような封管法ではそれを満足し得ず、今後炉の最高温度や温度分布についての検討が必要である。パイパー法における結晶育成については、主としてCdSやZnSeを対象とした理論的実験的検討がM. Toyama等²¹⁾によってなされており、成長の律速段階が気化原子の拡散である場合に大きな結晶が得られるとして、その条件を満足する炉の温度分布についての報告があり、実験とのよい一致をみている。本研究の場合、パイパー法により、さらに良好な結果を得るためには、ガス系の改良及び炉の温度勾配、焼結体の高密度化及びアンプル内での位置等を検討することが必要と思われる。

2-4 溶液成長法

溶液成長法は、ある温度で適当な溶媒に溶質を飽和まで溶解させたあと、これを冷却することによって、飽和溶解度の差に相当する溶質を析出させて結晶成長を行うものである。この方法は、溶解度の大きい溶媒を使用することによってかなり低温で結晶成長が可能であるため、良質の単結晶が得られ易いという長所を有する反面、得られる結晶が一般に小さいという欠点がある。しかし、化学量論的組成の融液からの結晶成長が困難であるような高融点をもつⅡ-V族化合物の結晶成長にとっては興味ある方法である。これまでP. Wagner等²²⁾やS. Fuke等¹⁰⁾によって、この溶液成長法によるZnTeの結晶成長の研究が行われてきた。P. Wagner等はGaおよびIn等に対するZnTeの溶解度を求め、100°C/dayという冷却速度でGaまたはIn溶媒からZnTeの溶液成長を行い約3.5mm程度の大きさの単結晶を得た。GaやInはZnTeに対してはドナー不純物であり、これらを溶媒として成長させた結晶はn型伝導を示す可能性があるが、Zn空孔生成による自己補償効果のため、n型結晶を得ることには成功しなかった。またS. Fuke等は、Zn及びTe溶液からのZnTe溶液成長を行ない、育成した結晶の晶癖や構造的性質に関して報告した。¹⁰⁾ M. RubensteinはZn、Bi及びSnに対するZnTeの溶解度を求めている。²³⁾

本研究ではTeを溶媒とした溶液成長法により900～1000℃の成長温度で種々の不純物を添加したZnTeの単結晶育成を試みた。TeがZnTeに対して大きい溶解度を持つことおよびZnTe構成元素の一つであること等から、溶液成長に際しTeは有利な溶媒であると考えられる。

2-4-1 単結晶の育成

図2.5に800～1050℃までの温度領域に対するZn-Te系相図を示す。²⁴⁾ この図からTe溶液中へのZnの溶解度は900℃および1000℃で各々約15および22mol%であることがわかる。原料のTeとZnあるいはTeとZnTe結晶塊を各々の成長温度におけるZn-Te組成比になるように、また不純物添加に際しては、Li、PまたはOを選び、これらを適当な不純物濃度となるようにそれぞれ秤量して石英アンブルに入れ、 5×10^{-5} Torr. 以下の真空中で1時間以上保ったあと封じ切った。これを図2.6に示す回転可能

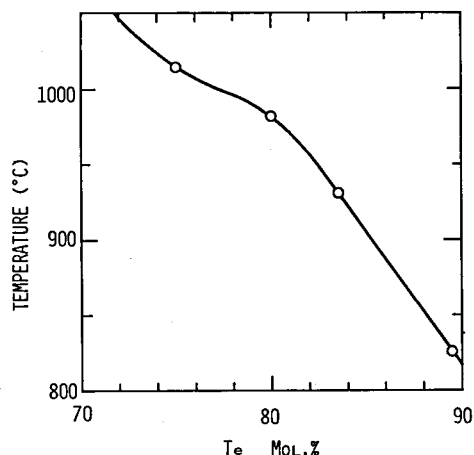


図 2.5 800～1050℃ までの温度領域における Zn-Te 相図

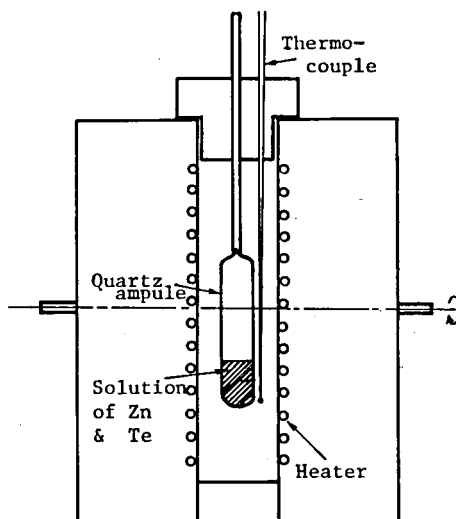


図 2.6 溶液成長炉の概略図

な炉に入れ、900～1000℃まで加熱し、その温度で2～3時間保って、ZnをTe溶液に十分溶解させたあと、0.5～4℃/min.の一定速度で徐冷した。この場合炉の冷却はプログラム信号発生器とPID三項動作精密温度調節装置とによりSCRを制御して行った。Teの融点が453℃であるので、この温度以下になるとTeが凝固することによって成長した結晶に応力がかかり歪を生ずる原因となる。これを避けるため、Teの融点以上の550℃で炉を回転し、ZnTeが成長した領域から、Te溶液をアンブルの他端に移動させ、その後ZnTe成長領域の温度を550℃に、アンブルの他端を約100℃程度に保ち、ZnTe表面に付着しているTeを低温側に蒸発させることによって、溶液と結晶とを分離させた。

2-4-2 結晶の観察

本方法で得られた代表的な単結晶の写真を図2.7に示す。これらの結晶においては、表面はすべて(111)面であり、またこれらの面に平行な双晶面をも含んでいる。得られた結晶は最大 $5 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 程度で

ある。一般に結晶の成長形態は採用した成長温度、冷却温度にほとんど無関係に樹枝状 (dendrite) となっており、温度勾配のついている方向にのびながら、図 2.7 に示したような薄片結晶板が無秩序に成長する。成長した結晶の中には、図 2.8 に示すような菱形構造を持ち、中央の対角線沿いに丸いボタン状の点が存在するものもある。このような構造を有する結晶は S. Fuke 等¹⁰⁾ によっても得られており、またⅢ－Ⅴ族化合物 GaP の Ga 溶液からの結晶成長においても見出されている。²⁵⁾ このように溶液成長によって得ら

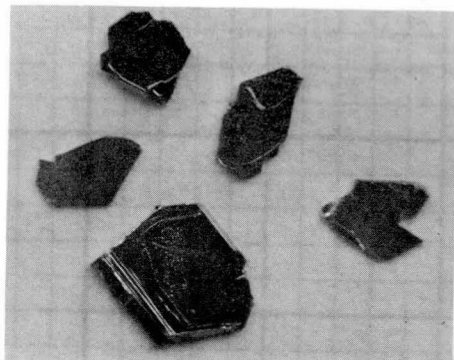


図 2.7 溶液成長法による単結晶

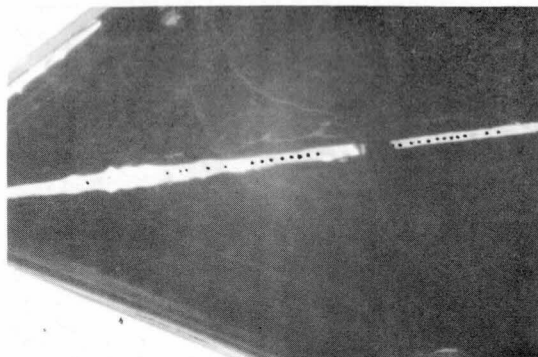


図 2.8 溶液成長法による菱形構造結晶においてみられるボタン状構造

れた結晶が双晶構造を有し、また菱形構造の結晶では $\langle 211 \rangle$ 方向に結晶が成長することは、過冷却状態で樹枝状結晶が成長する機構と類似している。

図 2.9 は、得られた菱形結晶を沸騰した 50% NaOH 溶液でエッチングして得たエッチピット (化学腐食像) の顕微鏡写真を示したもので、中央の部分にピットが集中する傾向がうかがわれる。ピットの集中する方向は中央の対角線方向すなわち $\langle 211 \rangle$ の方向と一致し、成長速度も速い方向であり、この部分に転位密度が集中して分布することを示している。

またとくに、Li を添加して成長させた結晶のうち、このような菱形構造をもつ

ものは、結晶の表面でのホトルミネッセンス強度に大きな分布を生じた。すなわち、菱形結晶の対角線に沿ってピットの集中している部分は、ホトルミネッセンス強度が著しく小さい。このことは、上述した構造をもつ結晶では、不純物が均等に分布して入らないことを示している。他方、平坦な板状結晶では、エッチピットの密度及びホトルミネッセンス強度ともに偏りがなく、一様であることが確かめられた。

以上のように溶液成長法によって得られる結晶は一般に小さく、また樹枝状形態を持つものが多いが、成長時における溶液中の温度勾配を $1 \sim 2^\circ\text{C}/\text{cm}$ にし、かつ、冷却速度を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、以下に設定した場合に

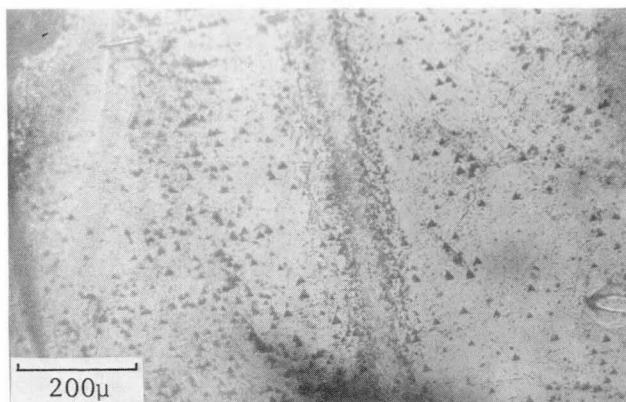


図 2.9 溶液成長法による菱形構造結晶の対角線沿いに現われる高密度エッチピット

平坦な板状結晶が比較的高い確率で得られた。後述の ZnTe の電気的光学的性質に関する研究はすべて平坦な板状結晶を使用した。

2-5 変型ブリッジマン法

図 2.10 に示したように、Te 過剰の組成領域における Zn - Te 系の融点は、Te の割合の増加とともに急激に低下する。したがって、化学量論的組成比から Te を適当な割合で過剰に加えることによって融点を下げ、石英アンプルを用いたブリッジマン法で安全に ZnTe 単結晶の育成が行える。しかしながら、このようなブリッジマン法では過剰に加える Te が融点降下剤としての役割を担うことを考慮すると、融液から ZnTe の結晶化が進行するにつれて過剰の Te が偏析され、この偏析により Zn - Te 融液中の Te の割合が増加する結果、その融液の融点は結晶析出とともにさらに低下することになる。このように結晶の析出に伴う融液の融点の変動は、一般に均一な単結晶の育成にとって望ましいことではない。したがって、本方法による ZnTe 単結晶育成に関しては、最初の Zn と Te の組成比を如何に選定するかが問題となる。T. Inoguchi 等は³⁾表 2.1 に示した Te 過剰の組成における Zn - Te 系の融点を測定するとともに本方法により Zn:Te = 43.5:56.6 (mol%) なる組成比を採用した場合の ZnTe 単結晶製作について報告し 16mmφ×20mm 程度の ZnTe 単結晶を得ている。本研究では、結晶成長温度を石英アンプルの使用が可能な 1210℃ 程度以下に抑えるため、Zn と Te の組成比として Zn:Te = 45:55 (mol%) から 40:60 (mol%) まで変化させて結晶成長を行ない、大きな単結晶を育成する条件について検討した。

2-5-1 単結晶の育成

結晶成長に使用した炉は、シリコニット (Dsp-18) を発熱体としムライト管および耐火レンガで構成された縦型ブリッジマン方式の高温試作炉であって、ムライト管 (内径 24mm) の下端にはパイレックス製の窓が取付けてあり、炉中のアンプルを観察できるようにしてある。

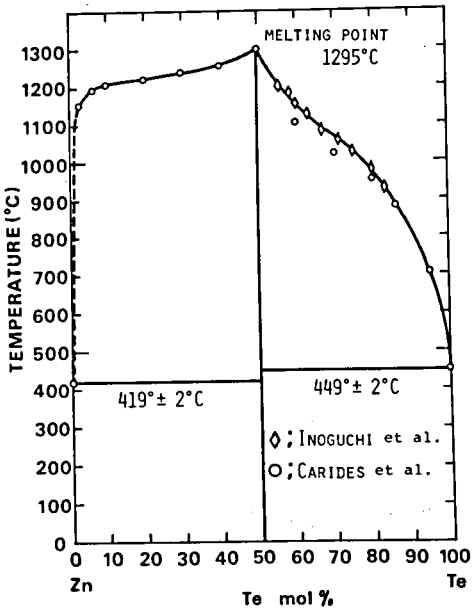


図 2.10 Zn - Te 二元系相図

表 2.1 Inoguchi 等によって求められた Zn - Te 系の融点

MELTING POINT OF Zn-Te SYSTEM UNDER SATURATED Te VAPOR PRESSURE	
Te mol%	melting point
56.5	1200°C
58.4	1186
60.0	1155
63.0	1125
67.0	1085
71.5	1060
75.0	1028
80.0	985
83.5	930

Zn : Te = 45 : 55 (mol %) の組成比をもつ場合の成長法について以下に述べる。

この組成比においては、Zn-Te 系の融点は約 1210℃ であるが、炉の最高温度を 1250℃ に設定して成長させた。この場合炉内の融点近傍の温度勾配は約 25℃ /cm である。また 1250℃ での温度制御精度は、PID 三項動作精密温度調節装置と SCR とにより ± 0.1℃ 以内であった。原料または不純物を秤量してカーボン被膜を施した石英アンプルに入れ、 5×10^{-5} Torr. 以下の真真空度で 1 時間以上保ったあと、アンプルを封じ切り、図 2.11 に示

した炉に装填する。図には、成長開始前の炉の最高温度における温度分布と、石英アンプルとの位置関係も示されている。まず、石英アンプルを炉に装填したあと、炉を 900℃ まで昇温させる。このとき、約 650 ~ 700℃ で Zn と Te とが激しく反応し、ZnTe が生成されるが未反応の Zn を完全に Te と反応させるため、あるいは、不純物添加の場合には、これらを十分に拡散させるために 900℃ で約 10 ~ 15 時間保ったあと最高温度を 1250℃ まで上昇させ、一定に達してから 2 ~ 3 時間その状態で保持する。1.3mm/h

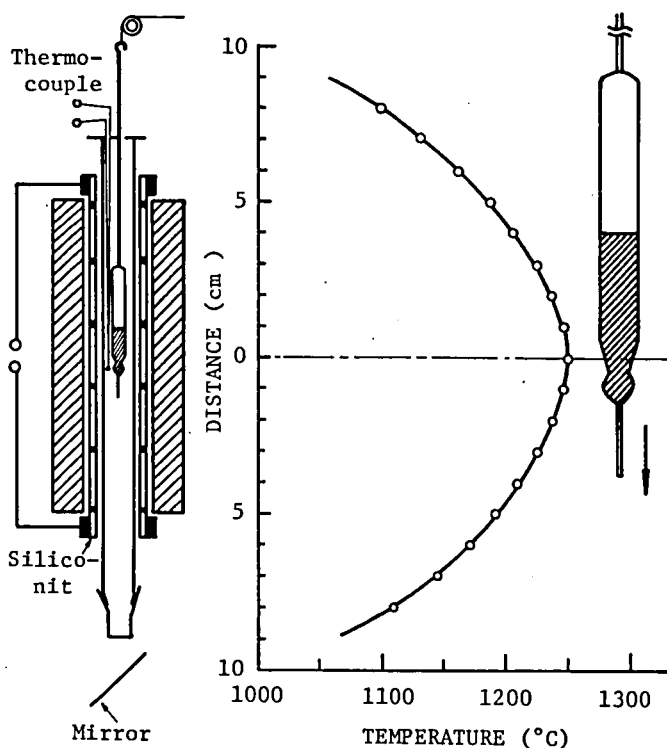


図 2.11 変型ブリッジマン法による結晶育成炉の概形と温度分布

の速さでアンプルを下降させ、アンプルの先端が炉の中心より約 10 cm の位置まで下降した時点で炉の温度を 4 ~ 5 時間かけて 1250℃ から 900℃ まで徐冷したあと炉の電源を切り自然冷却させた。この組成比と異なる場合の結晶成長は、炉の最高温度をその組成比に対する融点より 30 ~ 40℃ 高い温度に設定したほかは育成手順は上述の場合と全く同じである。この方法によると、前述した気相成長法および溶液成長法に比較して大きな ZnTe 単結晶を高い確率で成長させることができた。このように、本方法は ZnTe 単結晶の育成法として興味ある重要な方法であり、本方法による単結晶成長条件を十分把握することは、今後良好な単結晶を得るためにきわめて重要なことと思われる。

本方法による ZnTe 単結晶の成長に関与する主な因子として、Zn と Te の組成比、炉の最高温度、温度制御精度、炉の温度分布、炉の振動、アンプルの下降速度、アンプルの径および先端の形状等が考えられる。

すでに述べたように本方法はZn-Te系の融液の融点が生ずる結晶析出とともに変動するという欠点をもっている。この融点変動は、もちろん大きな単結晶を成長させる場合の障害となると考えられる。さらに、育成した単結晶の成長方向での物理的・化学的性質の変化をもたらす原因となり、過剰のTeの割合が増大するほど、この傾向は顕著になるものと想像される。しかしながら、本研究で採用された範囲のZn-Te組成比は、大きな単結晶を得るという点では重大な問題とはならず、単に最高温度を変えるという育成手順の変更だけで、同じような確率で大きい単結晶を得ることができた。こうして得られた単結晶の先端近傍とTeの偏析部分に近い部分とでは、正孔濃度が1桁程度異なる場合も見出されたが、先端近傍と中間部分とでは、通常電気的・光学的性質に有意な差は認められなかった。

本ブリッジマン法では、成長アンプル内でZn-Te系は完全に融液となっており、アンプルを降下させることによって先端に結晶核が発生し、結晶化が進行して行く。この場合、大きな単結晶を得るためには結晶核の多発をできる限り抑える必要がある。この核形成には、温度条件、アンプルの形状その他種々の因子が関与しているものと思われるが、核が多発してもそのうちの一つを優勢に成長させ得れば、大きな単結晶が得られる可能性がある。このためには石英アンプルの先端の形状に工夫を必要とする³⁾。本研究において用いた石英アンプルは、図2.12に示した(a)、(b)及び(c)の3種類のものであり、内径はそれぞれ8mm、12mmおよび16mmである。このようなアンプルを用いて育成した結果、組成比およびアンプルの径にはあまり依存せず、アンプルの先端付近が絞られている(b)を用いた場合に、Teの偏析部を除き、全体がほぼ完全な一つの単結晶として成長する場合が多かった。このことは、上述の予想の通り、自然発生的に核が多発しても、結晶の進行とともに優勢な部分が絞りの部分で選択的に成長し、これが種となって上部において大きく成長するためと考えられる。また(a)や(c)の円錐形の先端をもつアンプルを使用した場合も、全体が一つの単結晶として成長する場合があるが、この場合双晶が含まれることがしばしば観察された。しかし、(b)を用いた場合には無双晶の単結晶として成長することが多く、良好な結果が得られた。この理由も上述の場合と同様、アンプルの先端付近で双晶を含んで成長しても、絞りの部分で双晶を含む成長領域が阻止されるためと思われる。

アンプルの降下速度も種々変化させたが、組成比およびアンプルの先端形状に関係なく、2mm/h以上の降下速度ではほとんどの場合多結晶となった。これはつぎにのべるように、成長初期の融液の過冷却現象に関係する。本研究では1.3mm/hの降下速度を選んで成長させた場合、良好な結果が得られる

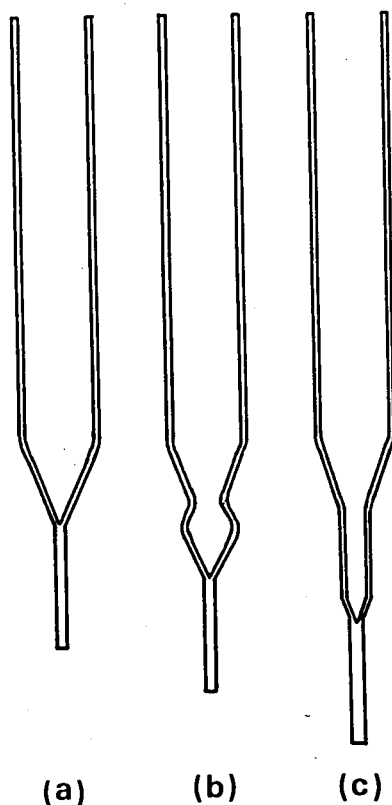


図 2.12 変型ブリッジマン法による結晶育成に使用された透明石英アンプルの形状

ことが多かった。

以上のように大きな単結晶が比較的高い確率で得られるようになったのは、上述した理由のほかに炉を改良し、温度勾配をより急峻にしたことが大きな理由として挙げられる。一般に融液からのブリッジマン法では、大きな単結晶を得るためには炉の温度勾配が急峻であることが要求される。これは、成長初期にアンプルの先端に発生する核の数、あるいは融液の凝固に伴う潜熱の散逸が温度勾配に関係するためである。すなわち、この結晶核は、融液が相当過冷状態になってはじめて生成されると思われる。したがって温度勾配が小さいときは、アンプルの先端では過冷状態の融液が多くの部分を占めることになり、それだけ多くの核はアンプルの管壁にも生成されることになる。また温度勾配が小さいと、融液の凝固に伴う潜熱の吸収がなされず、固液境界面上の融液は後述する構成的過冷状態²⁶⁾となり易く、多結晶生成の原因となる。上述のことは、アンプルの降下速度にも関係し降下速度が大きい場合多結晶の誘因となることは容易に予想される。

以上述べてきた種々の成長条件に関する検討結果から、本ブリッジマン法により、より高い確率で大きな単結晶を得るためには、主にアンプルの先端の形状をさらに工夫し、かつ炉の温度勾配をより急峻に改良する必要がある。

2-5-2 結晶の観察

育成したZnTeの単結晶の写真を図2.13に示す。アンプルから取出したままの結晶塊は上部にTe過剰の偏析部が存在するが、結晶化した部分の単結晶は成長方向と約60~70°の角をなす劈開面を有しており、赤褐色透明である。この劈開面は(110)面であって、この面を観察することにより、単結晶の良否の目安を得ることができる。良好な単結晶は(110)面に沿ってきれいに劈開し、その面は平坦で内部は均一透明ある。一方、一応(110)面に沿って劈開はするが、その面が平坦性に欠け、小傾角の粒界を多く含む結晶もある。このような結晶では、

しばしば偏析したTeが結晶内部に含有物(inclusion)として残り所々に不透明部分が存在することがある。

AlやIn等のドナー不純物をドーピングした結晶はやや赤味を帯びた色を呈するが、Li、P、As等のアクセプター不純物をドーピングした場合、あるいは等電子的不純物Oをドーピングした場合、ドーピング量の増大にしたがい、暗褐色になる。

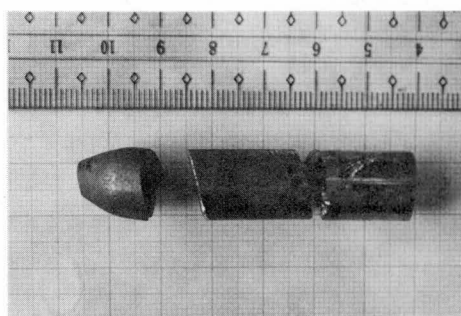


図 2.13 変型ブリッジマン法によって得た単結晶の外観

2-6 液相エピタキシャル成長法

液相エピタキシャル成長法は原理的には前述した溶液成長とエピタキシャル成長とを組み合わせた方法である。すなわち、ある温度で適当な溶媒に溶質を飽和溶解させた後、この溶液を基板単結晶上に被せて冷却することにより、飽和溶解度の差に相当する溶質を基板単結晶上に析出させて、エピタキシャル成長を

行うもので、H. Nelson²⁷⁾が最初に Ge および GaAs に対して適用した方法である。彼は傾斜炉を用いて Ge と GaAs のエピタキシャル成長を行ない、トンネルダイオードおよびレーザダイオードの製作に応用し得ることを示した。この方法は Nelson 法または傾斜法 (tilting method) と呼ばれている。それ以来、主として III-V 族化合物におけるデバイス、すなわち発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニックデバイスをはじめ、バルク効果デバイス等種々のデバイスの製作手段として液相エピタキシャル成長法が急に注目されるようになり、精力的な応用開発研究がなされた。このようななかで、成長方法も含浸法 (dipping method)、スライド法や温度差法など次々と改良が加えられて、連続的に多層成長層を得ることも可能となった。このような連続多層成長可能という成長法の改良の具体的な成果が、室温で連続発振可能な GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 系ダブルヘテロ接合レーザの実現となって現われた。²⁸⁾ このように液相エピタキシャル成長法は今日の化合物半導体結晶の製作における大きな柱となっており、半導体エレクトロニクス発展に多大の貢献をなしている。このことは、この成長法が多くの優れた特徴をもっていることに由来している。すなわち (i) 装置や操作が簡単であること、換言すれば未知の不純物混入の機会が少ないこと、(ii) 溶液という組成の確実なものを用いるので、不純物添加に際して微妙な制御が可能なこと、(iii) 適当な溶媒を用いることによって、低温成長が可能になり、結晶性の良好な成長層が得られること、(iv) 急峻な不純物分布をもったいわゆる階段接合 (abrupt junction) を得るのに適していること。これらのうち (iv) の性質は成長直前に基板表面が溶液に溶け出すため、基板表面の機械的破壊層や化学的不純物が取除かれることによるといわれている。²⁷⁾

この液相エピタキシャル成長法は主として III-V 族化合物における結晶育成に応用されて、多くの輝かしい成果を挙げてきたが、II-VI 族化合物においてはこの方法による結晶育成の例はきわめて少ない。R. Widmer らは In, Ga, Sn, Bi および Pb を溶媒として閉管成長系により ZnTe の液相エピタキシャル成長について報告し、Ga 溶媒で均一性の良好な成長層を得ているが、成長層の電気的光学的な特性には触れていない。¹⁵⁾ H. Ishida 等は、閉管成長系液相エピタキシャル法で CdTe p-n 接合を製作し、室温で 0.2% の発光効率を持つ発光ダイオードについて報告した。¹⁴⁾ A. G. Fischer 等は ZnSe 単結晶基板上に Bi₂Te₃ 溶媒を用いて ZnTe をヘテロエピタキシャル成長を試みたが詳細な報告はしていない。¹³⁾ また K. Takahashi 等のグループは液相エピタキシャル成長による InAs-ZnTe ヘテロ接合について報告している。¹⁶⁾ 以上が他で行われた主な研究例であるが、II-VI 族化合物薄膜単結晶の育成技術としての液相エピタキシャル成長法は現在その緒についたばかりと言える。本研究では Nelson 法により種々の成長条件をパラメータとして ZnTe および CdTe の液相エピタキシャル成長を行なった。²⁹⁾

以下成長方法と成長層の顕微鏡による観察結果を述べる。

2-6-1 基板単結晶および溶質の準備

本研究で用いられた基板単結晶は ZnSe および ZnTe である。ZnSe 単結晶は松下電器産業株式会社中央研究所から入手したもので、高圧溶融炉による ZnSe 融液からのブリッジマン法で育成されたものである。この結晶は故意に不純物を添加していない (undoped) ものであるが、成長させたまま (as-grown) の状態では室温において約 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ という高い抵抗率を持っている。これは結晶中の Zn 空孔や Se 空孔等の生来の欠陥

による自己補償効果や成長時に偶然混入したCu等のアクセプター不純物による補償のためといわれている⁷⁾。またこの結晶には(111)面に平行に高密度の双晶を含んでいる。一方ZnTe基板には前節の変型ブリッジマン法によって育成された無双晶のPドーピングおよびアンドーピング単結晶を用いた。

基板結晶が高抵抗であることは、デバイス製作の立場から望ましくないため、PドーピングZnTeの場合を除き、アンドーピングのZnSeおよびZnTeはそれぞれ熔融Zn中で熱処理を行い、結晶の低抵抗化および純化を行った。すなわち沸騰した25% NaOH溶液で表面の汚れを取去ったZnSeあるいはZnTeを高純度Zn粒(6N)とともにあらかじめ酸処理およびベーキングを行った石英アンブルに真空封入して、ZnSeに対しては1100°Cで16時間以上、またZnTeに対しては900°Cで24時間以上熱処理した³⁰⁾。熱処理されたZnSeおよびZnTeを(111)、(110)及び(100)に平行に切り出し、5μおよび0.3μのアルミナ粉によって研磨整形したあと、化学研磨により鏡面状に仕上げて単結晶基板として成長実験に供した。ZnSeおよびZnTe基板単結晶の化学研磨は次のように行った。ZnSeに対しては、(1)K₂Cr₂O₇飽和水溶液：H₂SO₄ = 3 : 2 (体積比)の混合液で95°C 3分間、続いて沸騰した25% NaOH溶液で30秒間処理する。(2)5% Br₂メタノール溶液で5分間、続いて沸騰した10% NaOHで30秒間処理する。ZnTeに対してはK₂Cr₂O₇ : HNO₃ : H₂O = 4g : 10 cc : 20 ccなる比率の溶液で(“E”液)³¹⁾処理する。

基板単結晶の大きさはZnSe、ZnTeいずれの場合でも大体10×7×0.5mm³程度である。ZnSeおよびZnTeの(111)面のA面(Zn面)およびB面(各々、Se面、Te面)の識別は、沸騰した50% NaOH溶液でエッチを行ない、各々の面に特有なエッチ像を観察することによって行った^{7, 32)}。図2.14(a)と(b)に、それぞれこのようにして得たZnSeおよびZnTeのA面およびB面のエッチ像を示す。ZnSeには上述したように、(111)面に平行に高密度の双晶を含むが、完全に(111)面に平行に切り出された場合には、この面には双晶境界は表われないはずである。しかし(111)面の切り出しの精度が悪い場合には、図2.15に示したように、見かけの(111)面上に双晶境界が現われる。(111)面上の双晶境界は後述するようにエピタキシャル成長層形態に影響を与える。

一方溶質のZnTeおよびCdTeはいずれも高純度原料Zn、CdおよびTe(各々6N)を石英アンブルに真空封入してそれぞれ1160°C、1100°Cで直接加熱合成して得られた結晶塊を適当な大きさに砕

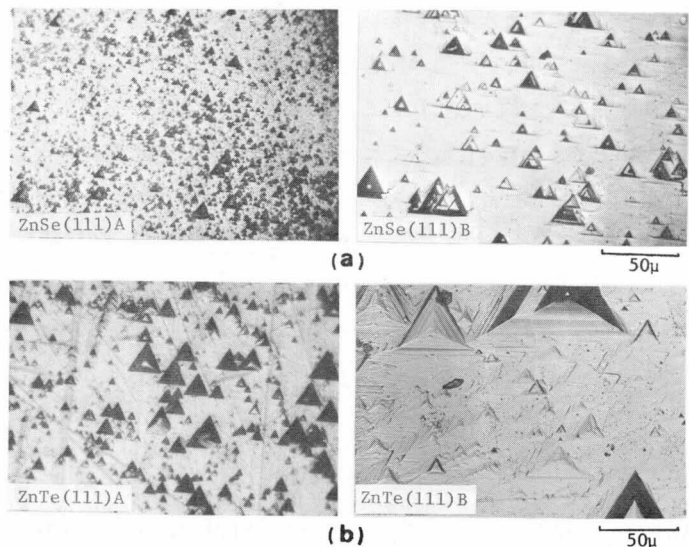


図 2.14 基板単結晶(111)面のエッチ像(a): ZnSe, (b): ZnTe

いて準備した。ZnTe 溶質は成長実験に先立ち沸騰した 25 % NaOH 水溶液または "E" 液によりエッチし、CdTe に対してはすべて "E" 液でエッチしたあと、十分水洗し、アセトンで脱水後使用した。

2-6-2 溶媒の選択

本方法においては、溶質である ZnTe および CdTe に対する適当な溶媒を選定することが必要である。溶媒として具備すべき条件は、(1)溶質

に対する溶解度が高いこと、(2)融点が高いこと、(3)蒸気圧が低いこと、(4)溶質の構成元素以外の物質を溶媒として用いた場合、それが析出した結晶中に不純物として混入するので不純物としても適当であること、等を挙げることができる。また溶質の構成元素が溶媒として使用可能であり、(1)~(3)の条件を満足するならば、成長する結晶の結晶性や純度という点で好都合である。Ⅲ-Ⅴ族化合物の液相エピタキシャル成長では、溶媒としてⅢ族元素がよく用いられてきたが、これは化合物の構成元素の一つでありかつ上述した条件をよく満足しているからに他ならない。しかしながらⅡ-Ⅵ族化合物を考えた場合、溶媒の選択はそれほど簡単なことではない。それはまず第1にこれらの化合物は、一般に雰囲気によってその電気的 optical 特性が大きな影響を受けるという性質をもっているため、成長期間中に基板単結晶のそれらの特性が変化する可能性があるためである。第2には、CdTe を除く他の Zn および Cd を含むⅡ-Ⅵ族化合物は、非両性半導体であるので、使用する溶媒によっては、自己補償効果のため、きわめて高抵抗の成長層しか得られないということが起り得るためである。しかし、前者は ZnTe および CdTe に対する溶解度の高い物質を溶媒として採用し、できる限り低温で成長させることによって解決し得る。また後者は、これらの化合物の構成元素を溶媒として用いるかまたは、溶媒物質が不純物として成長層に混入しても自己補償が促進されないような物質を溶媒として選定することによって解決できる。

ZnTe および CdTe を含むⅡ-Ⅵ族化合物の種々の物質に対する溶解度は、M. Rubenstein,²³⁾ R. Wagner 等,²²⁾ および M. Aoki 等²⁴⁾ によって求められている。これらの溶解度に関する資料およびⅡ-Ⅵ族化合物に対する上述の溶媒の選定要件を考慮した結果、ZnTe ホモエピタキシャル成長には Bi と Zn を、また ZnTe - ZnSe および CdTe - ZnTe のヘテロエピタキシャル成長にはそれぞれ、Bi, Zn, Te および Bi, In を採用することにした。表 2.2 にこれらの溶媒物質の融点および蒸気圧に関する数値を示し、図 2.16 および 2.17 に ZnTe および CdTe のそれぞれの溶媒に対する溶解度曲



図 2.15 (111)面からわずかにずれた見掛けの ZnSe (111)B 面上の双晶境界

表 2.2 溶媒物質の密度、融点および蒸気圧

Some Physical Constants of Employed Solvents					
	Bi	In	Zn	Te	
Density (g/cm ³)	9.747	7.31	7.133	6.24	
Melting point (°C)	271	156	419	449	
Vapor pressure (mmHg)	1	-	-	-	520°C
	10	1060°C	-	590°C	633
	100	1280	-	730	792
	400	1450	1960°C	840	900
	760	1560	2080	907	962

線を示す。図中、筆者の測定結果は、R.N.Hall の方法³³⁾ によって得たものである。

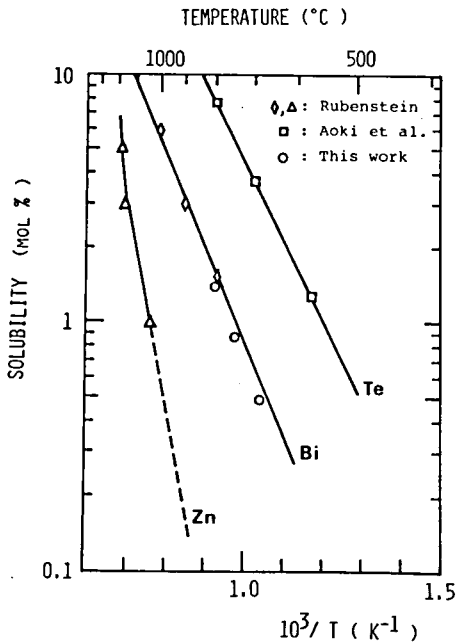


図 2.16 Zn, Te および Bi に対する ZnTe の溶解度曲線

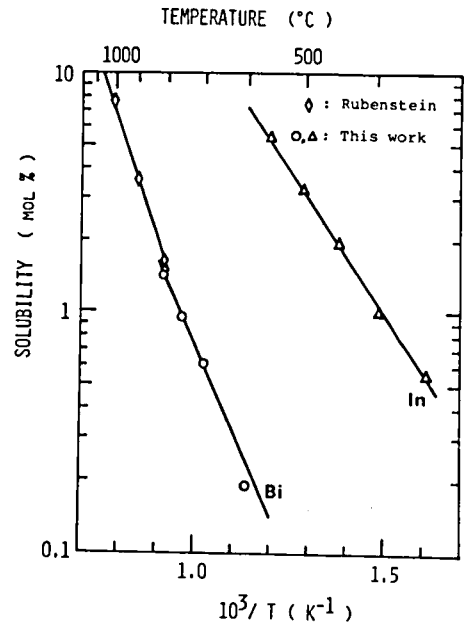


図 2.17 Bi および In に対する CdTe の溶解度曲線

溶媒 Zn(6N), Te(6N) および In(5N) は、本章第2節で述べたエッチ液で処理した。また Bi(5N および 6N) は $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 6 : 6 : 1$ (体積比) で処理したあと、希 HCl 中に浸し表面層を取去って、水洗、超音波洗滌を繰返しアセトンで脱水して使用した。

2-6-3 成長装置および方法

前項で述べたように、Bi または In を溶媒として成長させる場合には、それらの蒸気圧が低く、また溶質に対する溶解度が高いので、不活性または還元性ガス雰囲気中に行なう開管系 Nelson 法を用いることができる。図 2.18 は、開管系成長炉を示したもので、内径 40 mm の透明石英管に、直接カンタル線を巻き、炉中央部約 35 cm にわたり、均一な温度分布を持っており、炉は炉軸を含む鉛直面内で回転可能である。

この石英管炉の両端には、ガス導入口、排気口、熱電対保護管およびガス排出口が取付けられた水冷可能な硬質ガラス製の 2 重管擦合せ蓋が設けられている。熱電対保護管は透明石英管でこの先端に黒鉛ボートを取付ける。

黒鉛ボートは原子炉用高純度黒

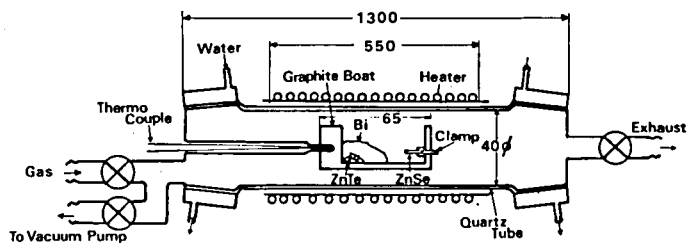


図 2.18 開管液相エピタキシャル成長炉の概形

鉛を加工したものを用いている。このボートには図に示したようにその一端に基板結晶固定用として黒鉛製クランプがボートの底から浮かせて取付けられている。このような構造によれば、一度の成長実験でクランプに固定された基板の上および下面に同時にエピタキシャル成長が可能であり、したがって、同じ成長条件における基板の上および下面の結晶成長の相違に対する知見が得られる。

成長実験に先立ち、石英管炉を $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$ の混液にて洗浄したのち、脱イオン水で十分水洗し、アセトンで脱水した。このような処理を行なったあと、 10^{-2} Torr. の真空度で 900°C 、3～5時間のベーキングを行った。炉の洗浄およびベーキングは4～5回の成長実験ごとに行った。黒鉛ボートはとくに酸による処理は行わず、成長実験の前に約 10^{-5} Torr. の真空中で $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で10時間程度ベーキングしただけである。基板単結晶、溶質および溶媒は、前述した処理を行った後黒鉛ボートに装填した。その際各々の溶媒に対して加えた溶質の割合は図 2.16 および 2.17 に示した溶解度曲線によって決められる各成長温度での飽和溶解量より約10%過剰にした。また不純物をドーピングする場合には、この段階で加えた。このボートを直ちに熱電対保護管で支持し、炉に挿入したあとボートの基板側が上になるように約 20°C 程度傾斜させ、30分間 10^{-2} Torr. の真空度で保持したあと純化した Ar 、 H_2 またはそれらの混合ガスを 100 cc/min. 以上の流量で約1時間流した。つぎにガス流量を約 30 cc/min. まで下げてから炉を保持温度 (T_H) まで昇温した。一定時間この状態を保ち、溶質を溶媒に溶解させてから炉を逆の方向に傾け、基板上に溶液を被せ、一定の冷却速度 (R_C) で降温して、基板上に溶質を析出させた。続いて炉を再び逆の方向に傾斜させ、基板側から溶液を分離して成長を止め、炉の電源を切って、室温まで自然放冷した。成長終了後、成長層表面に付着した溶媒 (Bi または In) の一部は、過剰の Hg で処理して取除いた。

他方、 Zn および Te を溶媒としたエピタキシャル成長では、これらの物質の蒸気圧が高いので閉管系によって成長実験を行った。この場合には上述した開管系成長と基本的には全く同じであり、黒鉛ボートを石英アンブルに入れ、これを真空封入して成長させる点だけが異なる。すなわち HF と HNO_3 の混酸で処理し、十分に水洗して 1100°C で3時間程度ベーキングした透明石英アンブルに基板単結晶、溶質および溶媒を装填した黒鉛ボートを入れ、約 10^{-5} Torr. で真空封止する。これを図 2.19 に示すような回転炉に入れて上述した開管系成長

と同様な手順で成長実験を行った。閉管系においては成長後成長層表面に残留した溶媒 (Zn および Te) は、回転炉の温度勾配のついている部分で蒸発させ、これらを石英アンブルの低温部に付着させることによって成長層から分離した。

炉の温度制御は、プログラム信

号発信器と結合したPID三項動作温度調節装置によりSCRを制御して行った。

図 2.20 は、本エピタキシャル成長において主として用いられた温度プログラムを示したものである。すなわち T_H なる保持温度で0.5～3時間保持し溶質を溶媒に十分溶け込ませた後、溶液を基板上に被せて

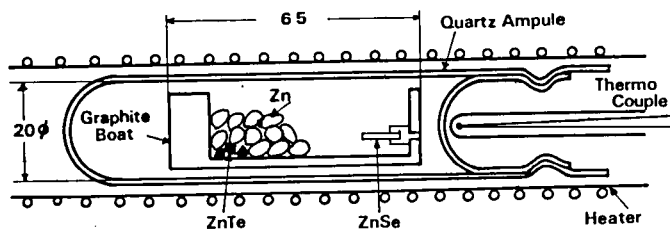


図 2.19 閉管液相エピタキシャル成長炉の概形

直ちに冷却し、 T_S なる停止温度で成長を止めた。成長停止温度 T_S は、ZnTe および CdTe のエピタキシャル成長において、それぞれ保持温度より $170 \sim 180^\circ\text{C}$ および 200°C 低い値である。

本研究では以上述べてきた方法による結晶成長に関する最適条件を追求するため、表 2.3 に示されているように成長パラメータとして溶媒のほか、基板結晶方位、保持温度および冷却速度をとった。

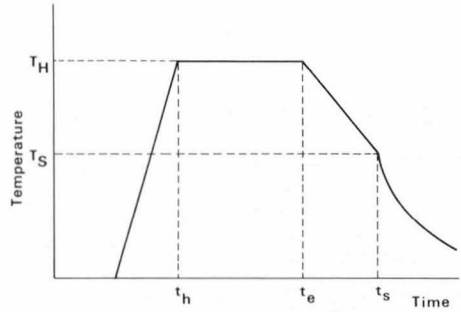


図 2.20 温度プログラム： $t_h \sim t_e$ は溶解時間， $t_e \sim t_s$ は成長時間である

表 2.3 液相エピタキシャル成長における成長パラメータ

GROWTH PARAMETERS FOR LIQUID-PHASE EPITAXY

Grown layer	Substrate	Solvent	Growth system	Holding temp. T_H $^\circ\text{C}$	Cooling rate R_C $^\circ\text{C}/\text{min}$
ZnTe	ZnSe	Bi	Open	680 ~ 850	0.5 ~ 5
		Zn	Sealed	950 ~ 1050	0.5 ~ 3
		Te	Sealed	650	1 ~ 2
CdTe	ZnTe	Bi	Open	580 ~ 680	0.5 ~ 2
		In	Open	450 ~ 620	0.5 ~ 2
ZnTe	ZnTe	Bi	Open	700 ~ 800	0.5 ~ 2
		Zn	Sealed	950 ~ 1000	1 ~ 2

2-6-4 成長層の観察

得られた成長層の平坦性あるいは均一性といった結晶学的な、すなわち成長層形態的 (morphological) な性質は表 2.3 に示した成長パラメーターによって著しい相違を示した。以下に、これらの成長パラメーターに関する成長層形態の依存性について顕微鏡による観察結果を述べる。

① 成長層と溶媒との関係

まず ZnTe のホモならびにヘテロエピタキシャル成長に関して得られた結果を、使用した溶媒の種類との関係において述べる。

開管成長系で Bi を溶媒として成長させた場合には、基板結晶方位、保持温度などの成長パラメーターを適当に選定することにより、図 2.21 に示したように基板結晶全面

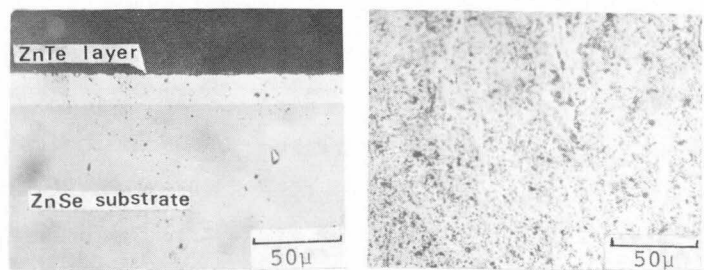


図 2.21 Bi 溶媒開管成長系による代表的な ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面および劈開断面。 $T_H = 800^\circ\text{C}$ $R_C = 3^\circ\text{C}/\text{min}$, ZnSe 基板 (111) B

にわたり、平坦性、均一性の良好な成長層を再現性よく成長させることができた。またZnを溶媒とした閉管成長系では、ZnのZnTeに対する溶解度が小さいので高温で成長させなければならないが、Zn溶液はZnTeに対して多くの不純物の抽出効果を持ち、³⁰⁾さらに成長系が常にZn雰囲気下にあるため、Zn空孔濃度の低い成長層が得られる³⁴⁾等の利点がある。Znを溶媒とした場合、適当なパラメーターのもとで図2.22に示すように平坦性、均一性の良好な成長層を得ることができた。しかしながらZnTeにおけるもう一つの構成元素であるTeを溶媒とした場合、TeはZnTeに対して高い溶解度を持つので低温成長が可能であるという利点があるにもかかわらず、

採用された成長条件では様々な方位を持った細かいZnTe単結晶が基板の上に散在して堆積し、エピタキシャル成長層を得ることができなかった。この原因は現段階では明確でなく、さらに成長条件を検討する必要があると思われる。

一方CdTeのZnTe単結晶基板上のヘテロエピタキシャル成長には開管成長系でBiとInとを使用した。Bi溶液では、ZnTeのエピタキシャル成長の場合と同様に、適当な成長パラメーターを選ぶことによって、図2.23に示したように良好なCdTe成長層を得ることができた。しかしながらIn溶媒は、CdTeに対して高い溶解度をもつもので、Bi溶媒の場合に比べて、より低温での成長が可能であ

ったが、成長層には多数のInと思われる含有物(inclusion)が存在し、また基板面上に一樣かつ均一な成長層を得ることができなかった。石田等は、CdTeのIn溶媒からのホモエピタキシャル成長において、InはCdTe成長にとって溶媒として不適であるという結果を得、¹⁴⁾その原因として、CdTeのInに対する溶解度が高いため、In-Cd-Teの三元化合物の生成の可能性を挙げている。

以上述べてきたZnTe及びCdTeのエピタキシャル成長における溶媒と、成長層との関連性の検討結果から、ZnTeに対してはBiまたはZnを、CdTeに対してはBiを溶媒としてエピタキシャル成長させたとき、良好な成長層が得られることが明らかになった。以下にこれらの溶媒を使用した場合の他の成長パラメーターと成長層との間の関係について得られた結果を述べる。

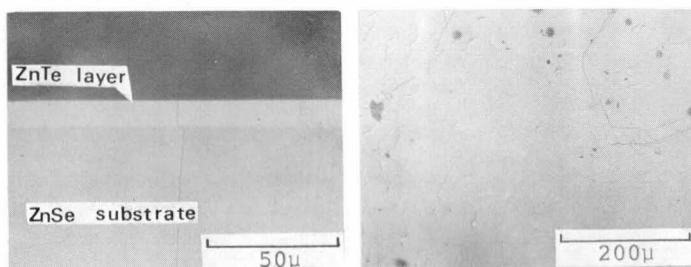


図 2.22 Zn 溶媒閉管成長系による代表的な ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面および劈開断面。T_H = 950°C
R_C = 3°C/min, ZnSe 基板 (111) A

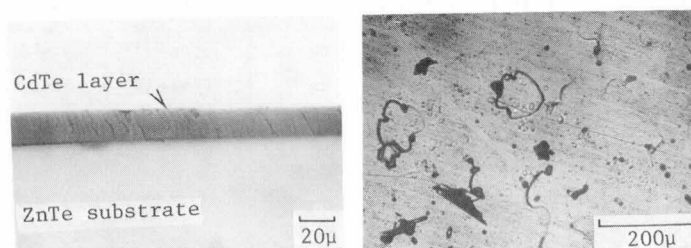


図 2.23 Bi 溶液開管成長系による代表的な CdTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面および劈開断面。T_H = 580°C,
R_C = 1°C/min, ZnTe 基板 (111) B

② 成長層形態と基板結晶方位

一般に成長層の結晶形態は、基板結晶方位だけでなく、保持温度や冷却速度等の温度条件、あるいは開管または閉管という成長系によっても影響を受けるが、ここでは温度条件を適当に選定した場合について開管あるいは閉管成長系で得られた成長層の基板方位依存性について述べる。

図 2.24 は Bi 溶媒開管成長系によって得られた ZnSe 基板上的 ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面および劈開断面を、基板結晶方位をパラメーターにして観察した結果を示したものである。これからわかるように、(111) B 面基板には、平坦性、均一性の良好な成長層が一樣に得られたのに対して、同じ成長条件下における (111) A, (110) および (100) 基板面上の成長層はテラス状あるいは尾根状に成長し、一樣な成長層を得るのが困難であった。また基板結晶 ZnSe の (111) 面の切り出しの精度が悪い場合には、見掛けの (111) 面上に双晶境界が現われることはすでに述べたがこのような基板を用いた場合には、図 2.25 に示したように (111) B 面上の成長層は平坦性に欠け、双晶境界線に沿って縞状に成長するのが観察された。この縞は、成長表面で階段状になって成長していることから生じていることが劈開

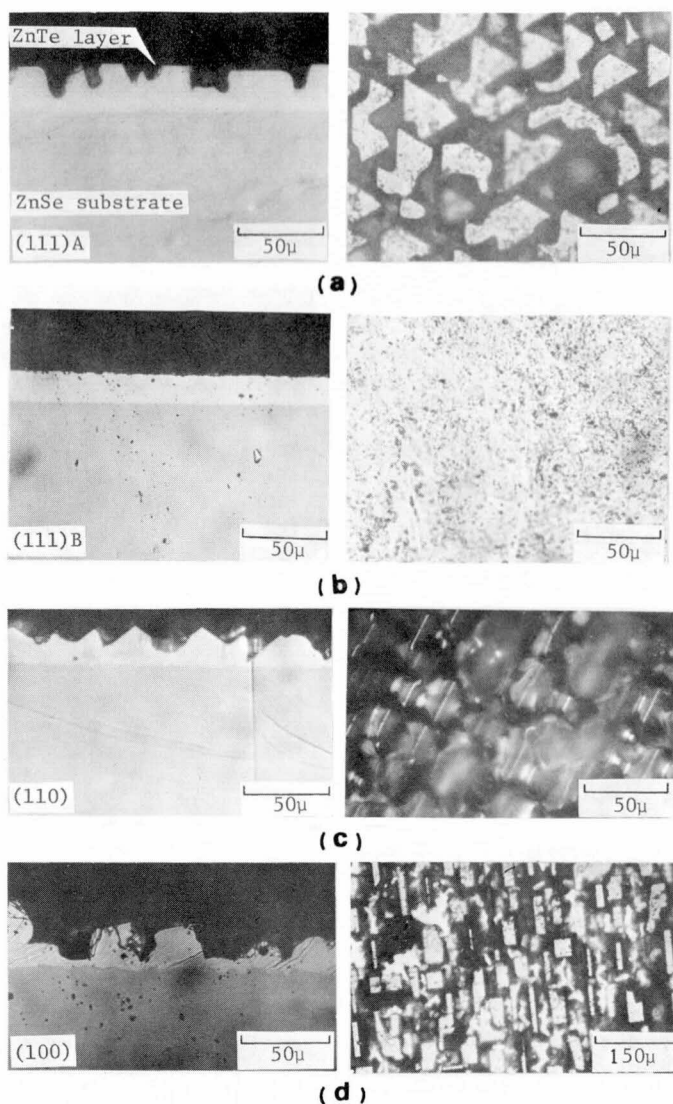


図 2.24 Bi 溶媒開管成長系による ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層形態の基板方位依存性, $T_H = 800^\circ\text{C}$, $R_C = 3^\circ\text{C/min}$

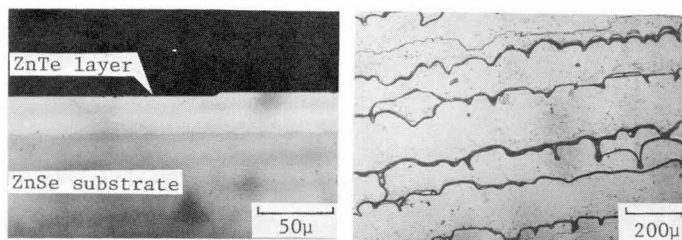


図 2.25 双晶境界の現われた基板結晶の ZnSe (111) B 面上の ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面と劈開断面 $T_H = 800^\circ\text{C}$, $R_C = 0.5^\circ\text{C/min}$

断面写真よりわかる。

開管成長系 Bi 溶媒による CdTe の ZnTe 基板単結晶上のヘテロエピタキシャル成長の場合においても得られた成長層の基板方位依存性は、上述した ZnTe のヘテロエピタキシャル成長の場合ときわめて類似した傾向をもっていることが観察された。すなわち ZnTe の (111)B 面上に成長させた場合が最も良好な結果が得られた。

図 2.26 は、同じ開管成長系で Bi を溶媒とした ZnTe のホモエピタキシャル成長における基板方位 (111)B と (110) 面上の成長層を示したものである[†]。この場合には、上述のヘテロエピタキシャル成長の場合ほど基板方位に対してあまり著しい依存性は見出せなかったが、採用された成長条件の下では、(111)B 面で良好な成長層が再現性よく得られる場合が多かった。

つぎに Zn を溶媒とした開管成長系による ZnTe 成長層の観察結果について述べる。この場合は、開管成長系による成長層の観察結果を基礎にして、主に (111) 面基板を用いてエピタキシャル成長を行なった。

図 2.27 は ZnSe (111)A および B 面上に成長させた ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の表面および

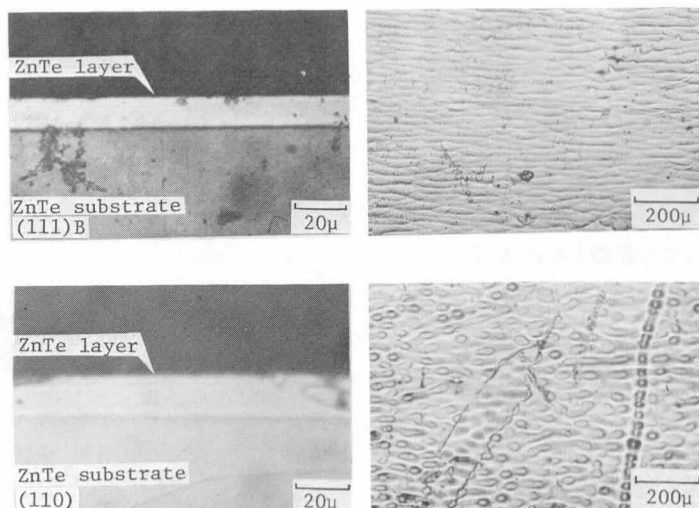


図 2.26 Bi 溶媒開管系 ZnTe ホモエピタキシャル成長層の表面および劈開断面。 $T_H = 670^\circ\text{C}$, $R_C = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

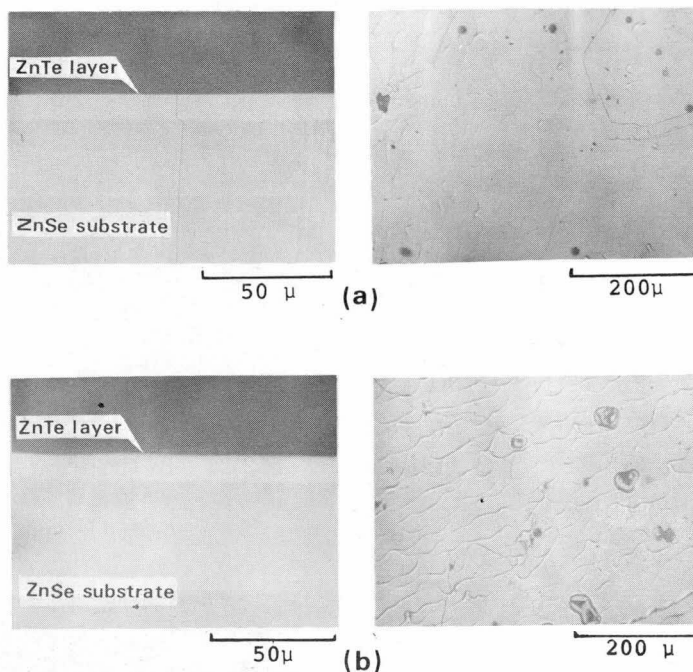


図 2.27 Zn 溶媒開管成長系による基板 ZnSe (111)A 面上(a), および (111)B 面上(b)の ZnTe 成長層形態

び劈開断面の例を示したものである。開管系成長の場合に比較して特徴的なことは、(111)A 基板面上

[†] 劈開断面における成長層と基板との境界は、ステイニング液として、 $8\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : 12\text{KOH} : 100\text{H}_2\text{O}$ なる比率の溶液³⁵⁾を用いて観察した。

においても、比較的良好な成長層が得られることである。

一方 ZnTe のホモエピタキシャル成長の場合においても Zn 溶媒閉管系成長では、(111)A および B 基板上に一樣で平坦な成長層 ZnTe を再現性よく得ることができた。

③ 成長層と保持温度との関係

成長層の均一性および平坦性はまた保持温度によっても顕著な影響を受ける。ここでは(111)面基板を用い、冷却速度を一定にしたとき、保持温度の変化に対する成長層形態の相違について述べる。

図 2.28 (a), (b) および (c) は冷却速度 R_C を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ に固定し、保持温度 T_H を変化させた場合 Zn 溶媒閉管成長系による ZnSe(111) A 面上の ZnTe 成長層形態を示したものである。この図から、 T_H を高くすると溶質の溶解度が増大して成長層は厚くなるが、成長層表面の平坦性が阻害され、均一性も悪くなることがわかる。また界面には、劈開時に導入されると思われる破碎層が現われ(図 2.28 (a) 参照)、しかも表面には互いに 60° の角度をなした劈開線が入ることがあった。

保持温度の変化によって現われる成長層形態の差は、本研究でなされた他のエピタキシャル成長においてもみられる普遍的な傾向である。

図 2.29 および 2.30 にそれぞれ Bi および Zn 溶媒による ZnTe の ZnSe(111) B 面上へのヘテロエピタキシャル成長層の膜厚の保持温度依存性を示した。図 2.30 において、 $T_H = 1050^\circ\text{C}$ での膜厚は均一ではないので最大膜厚を示してある。これらの成長層の膜厚は、

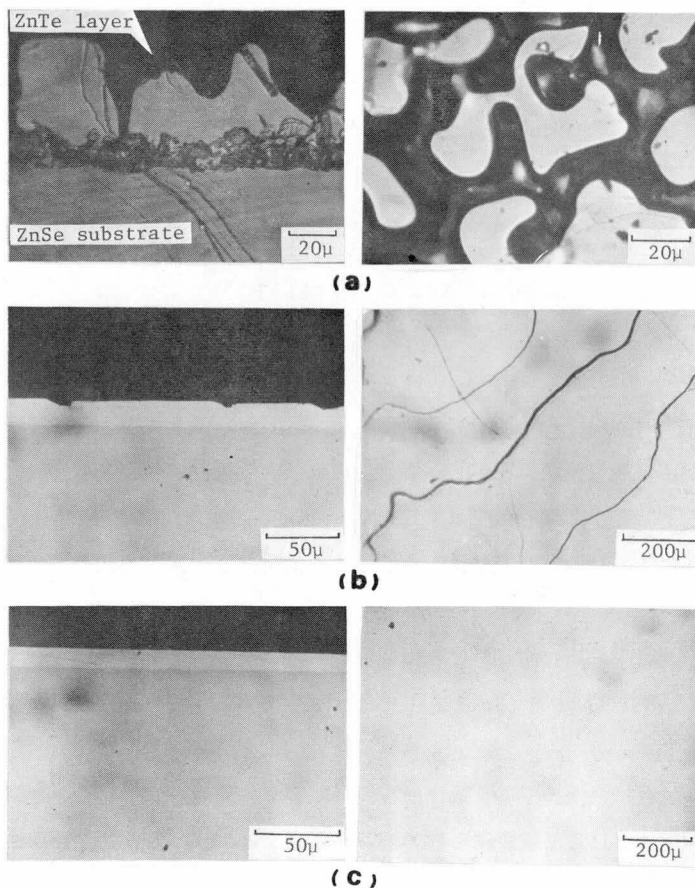


図 2.28 Zn 溶媒閉管成長系による ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層形態の保持温度 T_H 依存性。基板: ZnSe(111) A, $R_C = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。(a) $T_H = 1050^\circ\text{C}$, (b) $T_H = 1000^\circ\text{C}$, (c) $T_H = 950^\circ\text{C}$

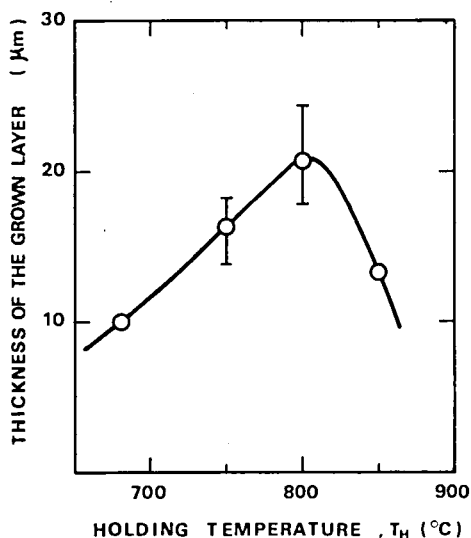


図 2.29 Bi 溶媒開管成長系による ZnTe へテロエピタキシャル成長層厚の T_H 依存性。基板：ZnSe(111)B, $R_C = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

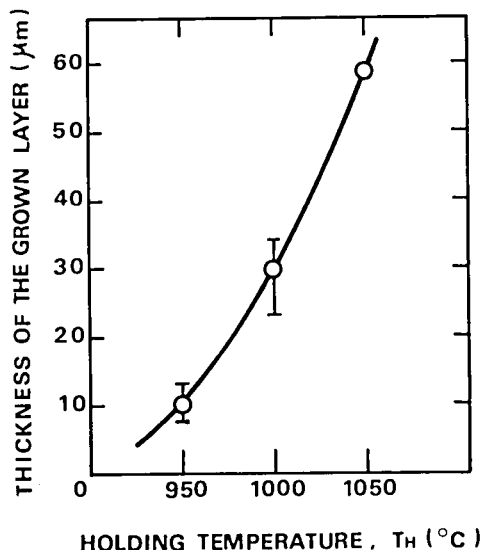


図 2.30 Zn 溶媒閉管成長系による ZnTe へテロエピタキシャル成長層厚の T_H 依存性。基板：ZnSe(111)A, $R_C = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

溶質の溶媒に対する溶解度によって一義的に決定されるので、保持温度が決まれば、理論的には膜厚の制御が可能である。しかし、実際には膜厚の制御は困難であり、同じ温度条件によっても大きく異なることがあった。図 2.29 において、 $T_H = 850^\circ\text{C}$ の場合、膜厚が減少しているが、これは開管成長系のため、この温度では溶質の蒸発による溶媒中の溶質濃度の減少が効いてくるためと考えられる。

④ 成長層と冷却速度との関係

基板(111)面上に成長させたエピタキシャル成長層の成長形態を冷却速度をパラメーターとして観察した。

一般に、保持温度を適当な温度に固定して成長させた場合、本研究で採用された冷却速度の範囲内では冷却速度による成長層形態の依存性は顕著には現われなかった。ZnTe の ZnSe(111) 面上のヘテロエピタキシャル成長の場合について、開管および閉管成長系でそれぞれ $T_H = 800^\circ\text{C}$ および 950°C に固定した場合の各々の成長層膜厚の冷却速度依存性を図 2.31 および 32 に示す。このように膜厚が冷却速度に依存するのにつぎのような理由によると考えられる。すなわち表 2.2 に示したように、用いた溶媒の密度は溶質のそれに比べて大きい。一般に基板結晶の上面および下面で膜厚が異なり、上面の方が厚く成長する傾向がある。このことは溶媒と溶質の密度差により、溶媒の上部ほど溶質濃度が高いことから生ずると考えられる。このような状態で冷却速度を大きくすると、溶質は基板結晶に析出することなく、溶媒の表面に樹枝状(dendritic)に析出する割合が増大する。これが成長層膜厚の減少の原因となってい

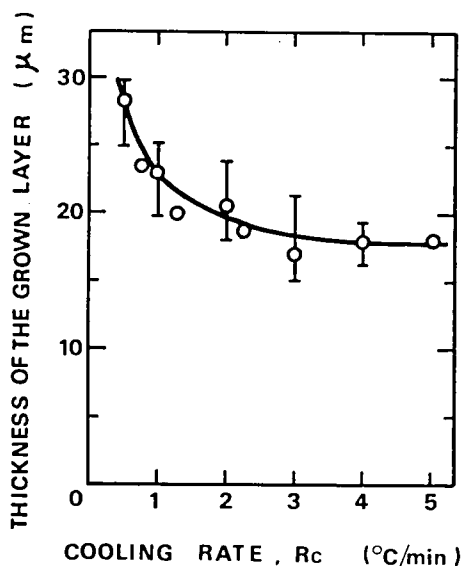


図 2.31 Bi 溶媒開管成長系による ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層厚の R_c 依存性。基板: ZnSe(111)B, $T_H = 800^\circ\text{C}$

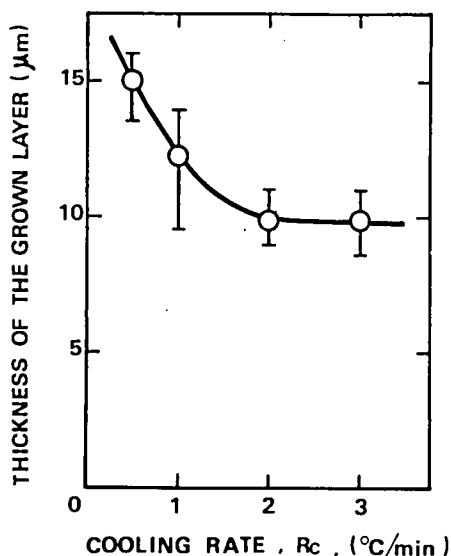


図 2.32 Zn 溶媒閉管成長系による ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層厚の R_c 依存性。基板: ZnSe(111)A, $T_H = 950^\circ\text{C}$

るものと考えられる。

以上の結果から均一性、平坦性の良好な成長層が得られる場合、採用された冷却速度の範囲内では、成長層形態に及ぼす冷却速度の影響は顕著でないことがわかった。

2-6-5 成長層形態に関する考察

得られたエピタキシャル成長層の成長形態 (growth morphology) あるいは晶癖 (growth habit) を解明することは、より良好なエピタキシャル成長層を得る上で、またデバイス製作にとって重要である。本項では、これまで得られてきた成長層形態の成長パラメーターとの関係、とくに基板結晶方位、保持温度および冷却速度との関係を溶液の構成的過冷却現象 (constitutional supercooling) と関連づけて考察を加える。過冷却現象と結晶形態との関連を現象論的に取扱うことは、結晶成長研究の一つの手法に過ぎないが、得られる情報が決して少なくないため、液相エピタキシャル成長に関する結晶成長における理論的な掘りどころとなっている。^{36), 37)}

構成的過冷却とは、図 2.33 に示したように、固・液 境界面での実際の温度勾配が、液相における溶質の平衡凝固温度分布の固・液境界面での温度勾配より小さいとき、その境界前面の液相の実際の温度が平衡凝固温度以下となる過冷却状態が作り出されることによって発生する現象である。²⁶⁾ ここに平衡凝固温度分布は、相図あるいは溶解度曲線から決定され、平衡状態での液相中の溶質濃度できまり、固・液界面からの距離に依存する。

いま、本研究で使用した成長系、すなわち一定の温度で溶質をその飽和溶解度まで溶かした溶媒を、基板結晶に被せて一定の割合で冷却し飽和溶解度の差に相当する溶質を基板上に析出させる系を考える。

冷却を開始し、溶質が基板結晶上に凝固すると固・液境界面近傍の液相中の溶質濃度は減少する。この濃度の減少は、液相中のより濃度の高い部分、すなわち固・液境界面から、より離れた部分からの溶質の拡散によって補給される。液相中におけるこの溶質の拡散が十分に行われる時間的余裕が与えられ、また凝固に伴う潜熱の散逸が十分行われて、液相中での任意の位置における溶質濃度が、その位置での平衡凝固温度で決定される溶質濃度に等しいかまたは大きい場合には構成的過冷却は生じない。しかし、もし液相中の溶質の拡散が十分に行なわれる前に液相温度が低下すると、あるいはまた凝固に伴う潜熱の散逸が十分で

ないと、固・液境界面上での実際の温度勾配が小さくなり、液相中に溶質濃度の差に基づく過冷却状態が発生する。このような状態の成長過程においては、溶質濃度に富んだ部分が樹枝状(dendritic)に成長し、さらに溶媒を抱き込んだ含有物(inclusion)をもたらす結果になる。³⁷⁾

J.S.Harris等は、Ga溶媒を用いたGaAs液相エピタキシャル成長において、保持温度を 860°C と設定したとき成長層形態が冷却速度に依存し、平坦性均一性の良好な成長層を得るための冷却速度の最大限界が、基板方位によって著しい相違があることを実験的に示した。すなわち、良好なGaAs成長層を得るための冷却速度は、(110)および(100)基板面では、 $8^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (約 $0.13^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)以下であるのに対して、(111)B基板面では $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($2.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)以下であればよいという結果を報告した。³⁸⁾

このような成長層形態の基板方位依存性は、固・液境界面上で拡散によって運動する液相中の溶質構成原子が、基板方位と同じ方位をもつように配列しつつ成長しなければならないこと、換言すれば、成長速度に方位依存性が存在すること、したがって、構成的過冷却の生ずる限界冷却速度も基板方位によって異なることによると考えられる。

以上のような構成的過冷却現象の説明およびJ.S.Harris等の結果を基礎にすると、図2.24に示したように、(110)および(100)基板面上に得られた成長層は冷却速度が大きいいため、構成的過冷却を避けることができず、凹凸のはげしい成長層形態を示したと考え得るのに対して、(111)B基板面上は、上述のGaAsの場合と同様、構成的過冷却の生じる冷却速度の限界が大きいいため、採用された冷却速度の範囲では、成長層形態はほとんど冷却速度に依存せず良好な成長層が再現性よく得られたものと考えられる。

図2.24および2.27に示したように、(111)面上の成長層形態は、開管成長系と閉管成長系で異なる。すなわち、閉管成長系の場合(111)AおよびB基板面上の成長層はその均一性、平坦性に大きな相違が見

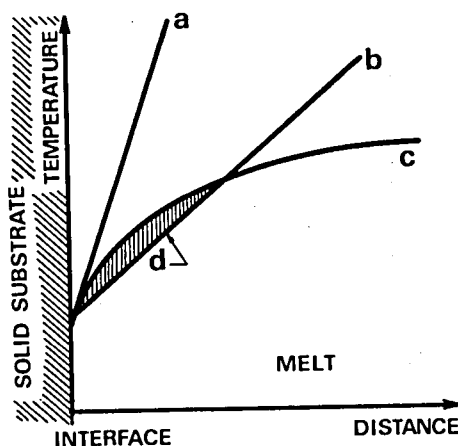


図 2.33 構成的過冷却の説明図。a：構成的過冷却現象が避けられる実際の温度勾配の最小値、b：構成的過冷却現象が生ずる実際の温度勾配、c：相図あるいは溶解度曲線により決まる平衡凝固温度分布、d：構成的過冷却領域

られないが、開管成長系の場合は著しく様子を異にしており、(111)A基板面上では正三角形形状に突起した形で成長し、一様な成長層を得ることができなかった。これは、基板の熱エッチ像を観察することによって成長直前の基板の表面状態と密接な関係があることが判明した。図 2.34 は、開管成長炉の中へ、(111)面に切り出した ZnSe 単結晶のみを入れ、820 °C で 4 時間水素気中で加熱した後の典型的なエッチ像を示したものである。B 面では面全体にわたり特徴ある像は観測されなかったのに対して、A 面にはよく発達した正三角形形状のエッチ像が現われることがわかった。A 面上のこのような熱エッチピットが存在すると、主にエピタキシャル成長時の固液境界面の平坦性が崩れることによって、固・液境界面に沿った溶質濃度に分布が生じやすくなる。このような場合、前述した構成的過冷却が生じ、成長層は樹枝状に成長するか、突起した形で成長するようになる。図 2.24 の (111)A 基板面の成長層形態はこのような事情に支配された結果生じたものと思われる。一方閉管成長系における基板結晶 ZnSe (111) 面の熱エッチ像を観察したが A および B 面で表面状態の相違をほとんど認めることができず、特徴ある熱エッチ像は現われなかった。これは Zn 溶液を含む閉管系によっているため、基板結晶は常に、その温度における ZnTe の Zn 分圧以上の Zn 蒸気中 (overpressure) にあるので、熱エッチが進行しないためである。このような場合、成長直前の基板結晶の表面は平坦であり、成長開始時における固・液境界面は平坦で、適当な温度条件の下で構成的過冷却を避けることができる。図 2.27 の A および B 面上の成長層形態は、上述の議論を支持している。

保持温度、すなわち成長開始温度の上昇によって成長層

形態の悪化を招来するのは、開管成長系の場合、上述した基板の熱エッチにも関係するが、より本質的には、固・液境界面から液相に向かっての平衡凝固温度分布が異なってくることに関係すると思われる。

以上述べたように、得られた成長層形態が構成的過冷却現象によって支配されると考えるならば、構成的過冷却の発生する条件は、基板方位、保持温度あるいは冷却速度等のみに依存するだけでなく、ホモかヘテロかといった成長条件にも、また溶媒として溶質の構成元素の一つを用いた成長系か (ZnTe に対する Zn または Te 溶媒が、この場合に対応し、液相は 2 元系より成立つ) あるいは第 3 の物質を溶媒に使用した成長系か (Bi や In を溶媒として使用した場合に対応し、液相は一般には 3 元系以上より成立つ) にも依存するものと思われる。したがって、各々の場合の成長層形態も、これらの構成的過冷却の依存因子の相違によって変化するものと考えれば、本研究の成長層形態に関する実験結果を矛盾なく説明し得る。

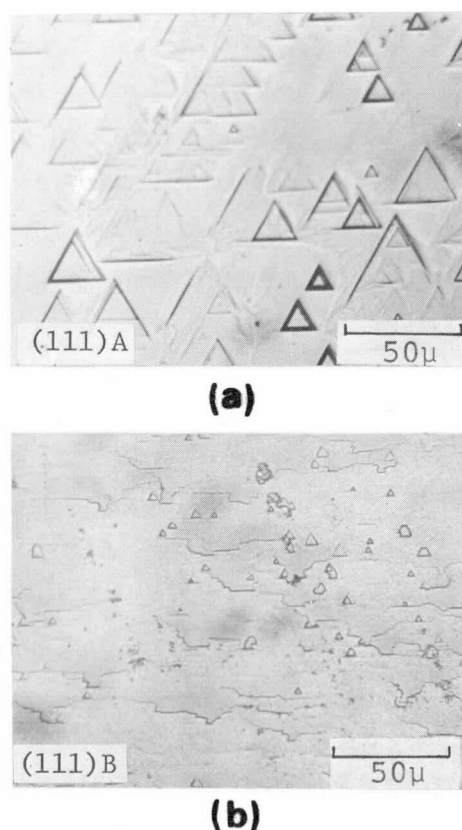


図 2.34 基板結晶 ZnSe における、(a) (111)A および、(b) (111)B 面上の熱エッチ像。H₂ 気流中 820 °C、4 時間後

2-7 まとめ

本章で得られた結果ならびに成果を以下にまとめる。

(1) ZnTe バルク単結晶を気相、溶液および変型ブリッジマン法によって育成し、その育成条件について検討した。

(i) 気相成長による単結晶の育成は、封管法とパイパー法を用いた。前者の方法では、結晶粒界の存在しない大きな単結晶を得ることがきわめて困難であったのに対して、後者の方法では、再現性において欠けてはいるが、 $8\text{mm}\phi \times 25\text{mm}$ 程度の均一な単結晶が得られた。パイパー法においては、ZnTeチャージを高密度化することが大きな単結晶を得るために必要であることを指摘した。

(ii) 低温での育成が可能なTe溶液からの溶液成長法によってZnTe単結晶を育成し、樹枝状(dendritic)に成長した菱形構造結晶あるいは様な板状結晶(最大 $5 \times 5 \times 0.3\text{mm}^3$)を得た。前者においては、不純物濃度やエッチピット密度に不均一な分布を生ずることが見出されたが、後者の結晶では、それらは結晶全体にわたって一様に分布していることを観測した。板状結晶は炉の温度勾配を $1 \sim 2^\circ\text{C}/\text{cm}$ と小さくし、かつ冷却速度を $2^\circ\text{C}/\text{min.}$ 以下に設定した場合に得られた。

(iii) Te過剩融液からの変型ブリッジマン法で、アンドープあるいは種々の不純物をドーブした単結晶を育成し、最大 $16\text{mm}\phi \times 40\text{mm}$ の均一な単結晶を比較的容易に得ることができた。育成条件の検討から、本方法においては、とくにアンプルの先端の形状および炉の温度勾配が大きな単結晶を育成する上で重要な因子であることがわかり、アンプルの先端を図2.12(b)に示したように絞り、かつ温度勾配を $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ 以上にとった場合に、大きなバルク単結晶を育成することができた。

(2) 液相エピタキシャル成長法によって、ZnTeおよびCdTeのエピタキシャル成長を行い、適当な成長条件のもとで平坦性、均一性の良好な成長層を得ることに成功した。

(i) 採用された溶媒のなかで、ZnTeおよびCdTeに対してBiが良好な溶媒となることを実験的に明らかにした。また閉管成長系によって、ZnTeのエピタキシャル成長にとって構成元素のZnも良好な溶媒として採用し得ることを示した。

(ii) 基板方位によるエピタキシャル成長層の成長形態の相違を調べた結果、採用された成長条件のもとでは(111)B面上に、平坦性、均一性のもっとも優れた成長層を得ることができた。

(iii) 成長層形態は、保持温度によって著しい影響を受けることを明らかにした。Bi溶媒による開管成長系CdTeヘテロエピタキシャル成長の場合は 670°C 以下、同じ成長系によるZnTeホモおよびヘテロエピタキシャル成長の場合は約 800°C 以下に保持温度を選定することが良好な成長層を得る上で必要であることを示した。Zn溶媒による閉管成長系ZnTeエピタキシャル成長の場合には、保持温度として 950°C 程度を採用した場合に良好な結果が得られることを示した。

(iv) 平坦性や均一性の良好な成長層が(111)基板面上に得られた場合、それは採用された範囲の冷却速度にはほとんど依存しないことがわかった。

(v) 種々の成長パラメーターを変化させて得られた成長層形態を観察して検討を行った結果、本研究での液相エピタキシャル成長層形態が、構成的過冷却現象に支配されているとして定性的に説明し得ることを示した。

文 献

- 1) H. Kobayashi : Coll. Soc. Eng. Kyoto Univ. 3 (1911) 217.
- 2) J. Carides and A. G. Fischer : Solid State Comm. 2 (1964) 217.
- 3) 猪口敏夫, 山内 豊, 上本 章 : Sharp Tech. J. 10 (1971) 15.
- 4) M. R. Lorenz : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Pub. Co. 1967) p. 86.
- 5) A. G. Fischer, J. N. Carides and J. Dresner : Solid State Comm. 2 (1964) 157.
- 6) A. Addamiano and M. Aven : J. appl. Phys. 31 (1960) 30.
Y. Tsujimoto, Y. Onodera and M. Fukai : Japan. J. appl. Phys. 5 (1966) 636.
- 7) O. Eguchi and M. Fukai : National Tech. Rep. 14 (1968) 71.
- 8) J. Steininger and R. E. England : Trans. Metal. Soc. of AIME 242 (1968) 444.
- 9) R. S. Title, G. Mandel and F. F. Morehead : Phys. Rev. 136 (1964) A300.
- 10) S. Fuke, M. Washiyama, K. Otsuka and M. Aoki : Japan. J. appl. Phys. 10 (1971) 687.
- 11) M. Aven and B. Segall : Phys. Rev. 130 (1963) 81.
- 12) W. W. Piper and S. J. Polich : J. appl. Phys. 32 (1961) 1278.
- 13) A. G. Fischer and W. H. Fonger : Air Force Cambridge Research Laboratories, Contract No. AF-19 (628)-3866, Final Report, 1966, p. 15 (unpublished).
- 14) 石田春雄, 田中国昭, 吉川昭彦 : 電気学会論文誌 92-A (1972) 169.
- 15) R. Widmer, D. P. Bortfeld and H. P. Kleinknecht : J. Crystal Growth 6 (1970) 237.
- 16) T. Tamura, T. Moriizumi and K. Takahashi : Japan. J. appl. Phys. 10 (1971) 1652.
- 17) S. Fujita, K. Itoh, S. Arai and T. Sakaguchi : Japan. J. appl. Phys. 10 (1971) 516.
- 18) P. Goldfinger and M. Jeunehomme : Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2851.
- 19) D. I. Kennedy and M. J. Russ : J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 847.
- 20) L. C. Greene, D. C. Reynolds, S. J. Czyzak and W. M. Baker : J. Chem. Phys. 29 (1958) 1375.
- 21) M. Toyama : Japan. J. appl. Phys. 5 (1966) 1204.
M. Toyama and T. Sekiwa : Japan. J. appl. Phys. 8 (1969) 855.
- 22) P. Wagner and M. R. Lorenz : J. Chem. Phys. Solids 27 (1966) 1749.
- 23) M. Rubenstein : J. Crystal Growth 3, 4 (1968) 309.
- 24) 青木昌治, 福家俊郎, 鷺山昌子, 加瀬邦夫, 大塚康二 : 東京大学工学部付属総合試験所年報 29 (1970) 81.
- 25) 菊池 誠著 : 半導体の理論と応用 (中) (裳華房 1964) p. 194.
- 26) W. C. Winegard 著, 大野篤美訳 : 金属凝固学概論 (他人書館刊行, 1966) p. 32.
- 27) H. Nelson : RCA Rev. 4 (1963) 603.

- 28) たとえば M. B. Panish, I. Hayashi and S. Sumski : Appl. Phys. Letters 16 (1970) 326.
- 29) 藤田茂夫, 阪口忠雄 : 電子通信学会半導体・トランジスタ研究会資料, SSD73-51 (1973).
- 30) M. Aven and H. H. Woodbury : Appl. Phys. Letters 1 (1962) 53.
- 31) H. C. Gatos and M. C. Lavine : *Progress in Semiconductors* 9 (Heywood & Company 1965) p. 1.
- 32) W. L. Roth : *Physics and Chemistry of II-V Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland pub. co. 1967) p. 139.
- 33) R. N. Hall : J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 385.
- 34) L. R. Shiozawa and J. M. Jost : Aerospace Research Laboratories, Contract No. AF33 (615)-2708 Sixth Quarterly Progress Report, 1966, (unpublished)
- 35) J. S. Harris and W. L. Snyder : Solid-state Electr. 12 (1969) 337.
- 36) W. A. Tiller : J. Crystal Growth 2 (1968) 69.
- 37) H. T. Minden : J. Crystal Growth 6 (1970) 228.

第 3 章 ZnTe バルク単結晶とエピタキシャル成長層の評価

3-1 序

本章においては、種々の方法によって育成したバルク単結晶を結晶中の Te の沈澱物と思われる黒点の観察あるいは化学量論的組成比に対する検討、電気的性質ならびにホトルミネッセンスの測定等から評価し、その結果を、従来報告されている結果と比較検討する。本章で得られる結果は、ZnTe バルク単結晶のルミネッセンスについての理解に寄与する基礎的資料となると同時に、発光材料としての有用性に対する知見を与えるものである。また、液相エピタキシャル成長法で得られた成長層がエピタキシャル成長しているか否かを X 線を用いて解析する。さらに、本方法によって製作された ZnTe-ZnSe および ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合における接合界面の結晶状態を観察し、ヘテロ接合における両物質の格子定数ならびに熱膨脹率の不一致 (mismatch) が界面の状態に、あるいは成長層のルミネッセンスに及ぼす影響について検討を行う。また、本方法によって得られた成長層の電気的性質やルミネッセンスの測定結果と、バルク単結晶におけるそれらの測定結果とを比較検討して、液相エピタキシャル成長法の II-VI 族化合物半導体の結晶育成あるいは接合デバイス製作に対する有用性を議論する。

3-2 ZnTe バルク単結晶の評価

3-2-1 単結晶中の黒点と化学量論的組成

種々の方法で得られた ZnTe バルク単結晶の透明な薄片結晶板を、透過顕微鏡で観察すると、結晶の内部に図 3.1 に示すような黒点が認められた。これは、結晶中に生じたある種の欠陥による透過光の散乱および吸収のために生ずるものである。これらの黒点は不純物の添加の有無にかかわらず、成長したまま (as-grown) の結晶では常に存在し、その大きさ、密度あるいは分布の仕方は個々の結晶によって異なっている。しかし、このような黒点を含む、たとえば $5 \times 3 \times 0.5$ mm³ 程度の体積をもつ単結晶を Zn 蒸気中あるいは熔融 Zn 中で $800 \sim 850^\circ\text{C}$ で 24 時間熱処理すると、透過顕微鏡では観察できなくなった。一方変型ブリッジマン

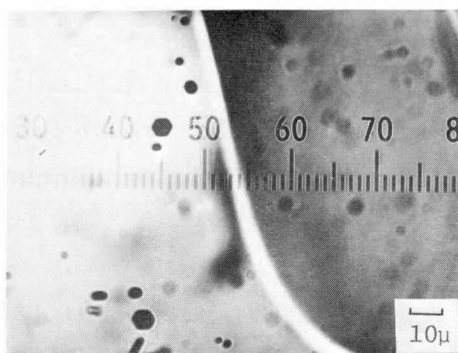


図 3.1 ZnTe 単結晶内の黒点

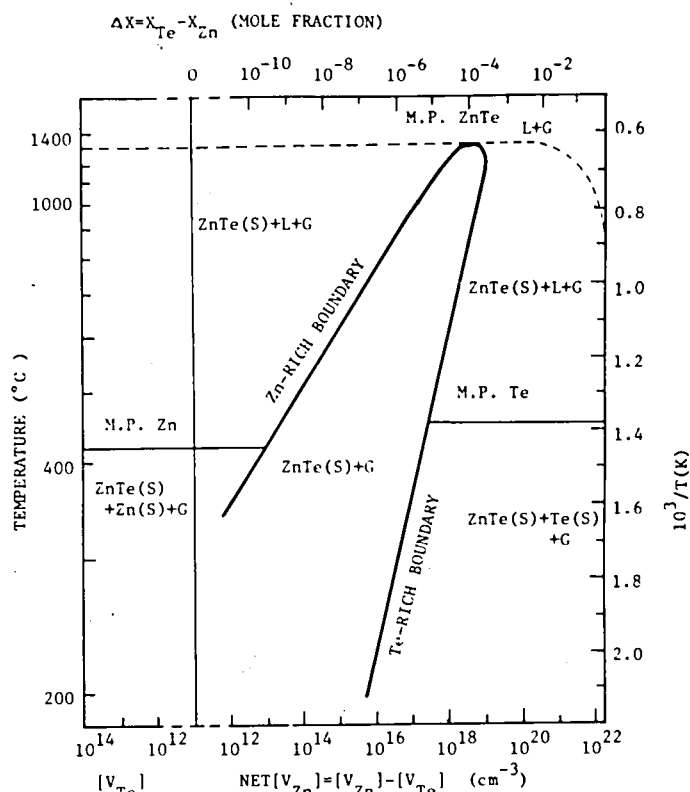
法により育成した黒点を含む結晶を、Te 蒸気中で 800°C 、24 時間熱処理すると黒点の大きさが縮小することが見出された。さらに、Zn 溶媒による液相エピタキシャル成長法によって得られた ZnTe ホモエピタキシャル成長層を基板結晶を通して観察した結果、成長層中には、まったく黒点は観察できなかった。

ZnTe バルク単結晶に黒点が存在すること、またこれらが Zn 雰囲気中の熱処理によって観察できなくなるという事実については、これまでにいくつか報告されている。^{1, 2)}

L.R.Shiozawa 等¹⁾は図 3.2 に示すように、ZnTe 結晶の化学量論的組成比近傍における相図を求めた。この相図は、固相 ZnTe の安定界 (stability field) が化学量論的組成比から Te 過剰側に偏っていること、換言すれば、Zn 空孔 (Zn vacancy) を含んだ状態で、ZnTe が固相として安定に存在し得ることを示している。さらに固相と相平衡する状態が Zn 過剰の領域かまたは Te 過剰の領域かによって固相中の Zn 空孔濃度が、大きく異なることを示している。この相図を基にして、本研究で得られたバルク単結晶における黒点について定性的な考察を加える。

変型ブリッジマン法によって、最初の組成比 Zn : Te = 45 : 55 (mol %) の状態から結晶を育成した場合を例にとって考える。この場合過剰の Te の量は 10 mol % であり、融点

は約 1210℃ である。この組成比の原料を含む石英アンプルを前章図 2. 11 に示した炉の中で降下させて行くと、アンプルの先端が 1210℃ になったところで結晶が析出し始めるが、析出する結晶 ZnTe は図 3.3 に示す A 点の組成比の固相として安定に存在するはずである。したがって図 3.2 からわかるように空孔濃度は Zn の方が約 $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ だけ多い。すなわち、Te 過剰となっている。アンプルが降下するにつれて、最初に析出した固相の温度が低くなり B 点に達したとする。この A 点から B 点への平衡点の移動が熱平衡状態を保ちながら行なわれるならば、A 点できまる過剰 Te 濃度より減少し、B 点できまる濃度の Te を含んだ状態で安定して存在し得るであろう。こうして結晶を熱平衡状態を保ちながら室温まで冷却できたとすれば、固相 ZnTe 中に存在する過剰の Te の量は、図 3.2 における Te-rich boundary に沿って、かなり低い濃度にまで減少させ得ると考えられる。しかしながら実際にはこうした熱平衡状態を保ちながらの冷却はあり得ず、A 点で析出した固相は、いったんある過冷却状態、たとえば C 点を経て B 点に移動し、その温度における相平衡に達し、その温度できまる組成比をもった固相として析出する。さらに第 2 章 5 節で述べたように、この成長系が固相の析出とともに融点が下がるということも考え合わせて、上述した過冷却状態をつぎつぎとくり返しながら析出して行く過程を容易に想像し得る。この結果、たとえば A 点から B 点の温度変化に対応する



SOLID ZnTe STABILITY FIELD
IN THE Zn-Te SYSTEM

図 3.2 Zn-Te 2 元系の相図¹⁾

それぞれの平衡状態での過剰Teの濃度差に相当するTeが最大限固相中に不安定な沈澱物 (precipitation) として取り込まれることになる。溶液成長法においても、Te溶液中から育成しているため、本質的には上述した議論をそのままあてはめることができる。気相成長法によって育成した場合の黒点形成に関する議論はL・R・Shiozawa等によってなされている。¹⁾ この場合には気相一固相平衡を考えなければならないが、黒点発生の機構を気相から固相ZnTeに凝固する過程における気相の過飽和(化学量論的組成比からTe過剰側にずれている)に求めている。

つぎにZn溶媒から液相エピタキシャル成長法によって育成したZnTe成長層について考える。この場合、過冷却現象が成長層形態にすでに述べたような影響を与える程でなくても、成長に際してある程度の過冷却状態のくり返しが生じ得るものと考えられ、上述の議論をこの場合にも適用することが可能である。

しかしながらZn溶媒からの液相エピタキシャル成長と、Te過剰組成からの成長(たとえば変型ブリッジマン法)との著しい相

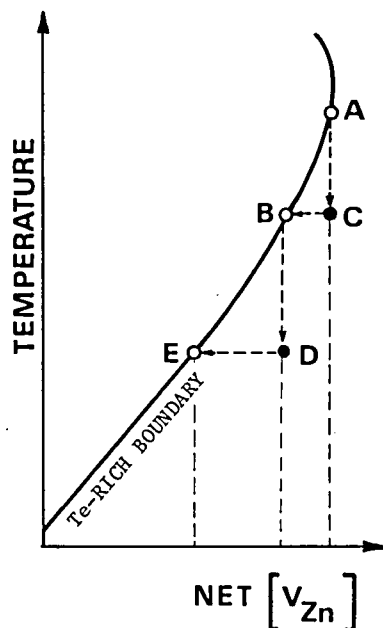


図 3.3 図 3.2 における Te-RICH BOUNDARY 付近の拡大図

違点は、過冷却現象によって固相ZnTeに含まれ得る過剰Teの絶対量である。前者の場合、成長開始温度 950°C 、停止温度 750°C として、この停止温度で結晶が凍結されているとすれば、含まれ得る過剰Te量は図3.2を参照して約 $8 \times 10^{16} - 8 \times 10^{15} \approx 7 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$ 程度である。これに対して、後者の場合成長温度が 1210°C であり、成長とともにこの成長温度が低下するとしても、仮りに平均として 600°C となった時点で結晶が凍結されているとすると、過冷却現象によって結晶中に含まれ得る過剰Te量は約 $9 \times 10^{18} - 9 \times 10^{17} \approx 8 \times 10^{18} (\text{cm}^{-3})$ と見積ることができる。上述した前者の場合と比較して約2桁ほど多くの過剰Teが結晶中に存在し得ることになる。このことは両者の成長温度および凍結温度の温度差の相違から生ずるのではなく、Zn-rich boundaryとTe-rich boundaryの、いずれのboundaryに沿った成長系であるかによって決まるものである。透過顕微鏡で観察された黒点は、たぶんこのような過剰Te濃度が高い場合に、Teが塊状となって結晶中に沈澱 (precipitate) した結果として現われるものと思われる。さらにそれぞれの温度で凍結された結晶は、それらの温度で決まるZn空孔濃度を持つことになり、したがってZn溶媒の液相成長によって得られた結晶は、約 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、また変型ブリッジマン法によって得られた結晶は $9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度のZn空孔濃度を最大限含んで凍結されているものと考えられる。このようにTe過剰組成比から育成されたバルク単結晶は、成長させたままの (as-grown) 状態では高いZn空孔濃度を持つことになるが、これらの結晶をZn蒸気または溶融Zn中にて熱処理を施すことによって、Zn空孔濃度を減少させ得ることが図3.2からわかる。この場合、Zn原子(またはZn空孔)がZnTe結晶中に内拡散 (in-diffusion) (または結晶外へ外拡散 (out-diffusion)) して、Zn空孔を埋めると同時に沈澱したTeの一部と結合して正規のZnTe格子位置を占有する一方、Te原子もまた外拡散してTe空孔を埋めるとともに、結晶外に析出し

てTe黒点の大きさを減少させる。¹⁾ こうしてその温度で熱平衡状態が保持されておれば、その結晶を急冷して凍結しても結晶中のZn空孔濃度は図3.2におけるZn-rich boundaryの固相ZnTeでの熱処理温度で決まる値まで最終的には減少させることが可能であり、また透過光の波長より黒点の大きさが小さくなると、光を散乱し得ず、黒点が観察できなくなるものと考えられる。このようにZn雰囲気による熱処理は結晶性の改善に大きな役割をはたす。つぎに、Te雰囲気中で、変型ブリッジマン法により育成した結晶を熱処理した場合の黒点の縮小は、黒点中のTeの一部が結晶中に存在するTe空孔を埋めることによって生ずるものと思われる。しかしながら、この際、Teは単に結晶中を移動するだけでZn空孔濃度とTe空孔濃度の差、すなわち正味のZn空孔濃度は、最大限その熱処理温度(800℃)で決まる値で凍結される。したがって図3.2からわかるようにTe雰囲気中での熱処理は、成長させたままの結晶よりも、幾分Zn空孔濃度を減少させる効果ならびに黒点の縮小効果を持つことになるが、Zn雰囲気中での熱処理ほど、Zn空孔濃度の大幅な減少をもたらす効果は期待できない。

以上述べてきたように、ZnTeバルク単結晶中の黒点は化学量論的組成からのずれによって生じる過剰のTeの沈澱によって生じるものと考えられる。なお、これを確認するには、実際に黒点がTe原子によって構成されていることを、何らかの方法で同定する必要があると考えられる。

3-2-2 単結晶の電気的特性

ZnTeの電気的特性については、これまで多くの研究者によって研究が重ねられてきた。M. Aven等は気相成長法(パイパー法)で単結晶を育成し、これを溶融Zn中で加熱して純化(solvent extraction)させた高純度の試料の電気的特性を詳細に研究した。^{3, 4)} その結果、ZnTeはp型で前項で述べたZn空孔が2価にイオン化し得るアクセプター準位を形成し、その第1イオン化エネルギーを0.057 eV また第2イオン化エネルギーを0.14 eV と評価した。また正孔のホール移動度の温度依存性の測定結果が、約70 K以上の温度で正孔がLOホノン(longitudinal optical phonon)によって散乱を受けるとして計算した曲線ときわめてよい一致を示すことを報告した。さらにM. Aven⁴⁾とB. L. Crowder等⁵⁾はアクセプター不純物として、Li, NaあるいはPをドーピングした結晶についてその正孔濃度の温度依存性からイオン化エネルギーを求め、これらの不純物が浅いアクセプター準位を形成することを報告した。一方、ドナー不純物をドーピングしても、それに対応するだけのZn空孔が自動的に増加する、いわゆる自己補償効果によって、n型ZnTeを得ることがきわめて困難であることがG. Mandel⁶⁾らのグループによる熱力学的考察から導かれている。A. G. Fischer等⁷⁾は、過剰のZn組成比をもつ原料にドナー不純物としてAlをドーピングし、高压溶融炉を用いて非平衡条件の下で結晶を育成し、 $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ という高抵抗率のn型ZnTeを得たが、低抵抗率のn型ZnTeバルク単結晶は、まだ得られてはいない。

本項では故意に不純物をドーピングしていない(undoped, アンドーピング)結晶、および種々の不純物をドーピングした(doped, ドーピング)結晶の電気的特性と、従来報告されてきたZnTeの特性とを比較し、その特異性、普遍性を検討することによって育成した単結晶の評価を行う。

① 試料の準備と測定方法

測定に先立ち、すべての結晶を 0.3μ のアルミナ粉で鏡面状に研磨したあと表面層を取除くため、化学研磨し、オーム性電極を取付けて測定試料とした。ZnTe の場合、広い温度範囲にわたって良好なオーム特性を示す電極を得ることは容易ではなかった。しかしながら半導体結晶の電気的測定に際して良好なオーム性電極を得ることは、測定の精度、信頼性、再現性を保障する上で重要なことである。これまで多くの研究者によって ZnTe のオーム性電極に関する報告がなされている。本研究では主として Li 拡散後 Au の無電界メッキによる方法でオーム性電極をとり付けた⁹⁾。また、電極のオーム性を、室温および液体窒素温度において、電流-電圧特性を測定することで確認した。

電気的測定は、すべて van der Pauw 法⁹⁾を用い、ホール効果および抵抗率を測定した。温度依存性の測定は図 3.4 に示すクライオスタットを使用し、オーム性電極の良好な試料について 77~300 K の温度範囲で行った。温度の調節はデュワビンの中の液体窒素による冷却と、クライオスタットの管壁に巻かれたマンガニン線ヒーターの加熱との平衡をとる方法によった。測定の際、試料に流す電流は通常 $100\mu\text{A}$ 、印加磁束密度は 0.7 Wb/m^2 とした。

② 測定結果の処理方法

エネルギーバンドが簡単な球対称であると仮定した p 型非縮退半導体におけるキャリアの統計的な取扱から、キャリア濃度は次式で与えられる。¹⁰⁾

$$\frac{p(p+N_D)}{N_A-N_D-p} = \frac{2}{g} \left(\frac{2\pi m_v^* T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.1)$$

(3.1) 式は単一のエネルギー準位を持つアクセプターがそれより濃度の低い単一のドナーによって補償されている場合の一準位近似式である。ここに、

p は温度 T における正孔濃度であり、 N_A および N_D はそれぞれアクセプターおよびドナー濃度である。 E_A はアクセプターのイオン化エネルギーであり、 m_v^* は正孔の状態密度有効質量 (density-of-states effective mass) である。また g は含まれる不純物の状態および問題とするバンド端に依存する縮退係数である。[†]

正孔濃度はホール係数の測定値 R_H から $p = 1/(R_H \cdot q)$ なる関係式を用いて得た。^{††} ここに q は電子の電荷である。このようにして求めた正孔濃度の温度依存性の測定結果から (3.1) 式を用いてアクセプターのイオン化エネルギー E_A 、アクセプター濃度 N_A 、ドナー濃度 N_D および $(m_v^*)^{\frac{3}{2}}/g$ の値を求めるのは、最

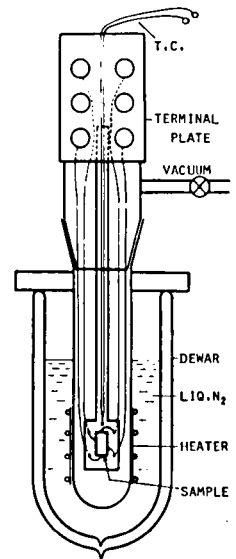


図 3.4 ホール効果測定用クライオスタット

† 問題とするバンド端が縮退していない場合、 g の値は 2 であることを簡単な統計的考察から導くことができる。ZnTe の場合には価電子帯がその頂上でスピンを考慮すると 4 重に縮退しているため、もしアクセプターが単一のエネルギー準位をもつときは $g = 4$ である。一方アクセプターが Zn 空孔の場合には、この Zn 空孔が 2 価にイオン化し得る 2 重アクセプター (double acceptor) として作用するため、アクセプターは浅い準位と深い準位の 2 つが存在する。このような場合の一準位近似式における g の値は $3/2$ という値をとる。^{3), 13)}

†† 厳密にはホール因子 (Hall factor) を r として $p = r/(R_H \cdot q)$ で求めるべきである。 r はキャリアの散乱機構が問題とする温度領域で LO ホノンによる散乱によって支配される場合には最大 1.23 となることが知られているが¹⁴⁾ 通常 1 とした近似が用いられる。本研究の場合とくに不純物を多量にドーブした試料においては、キャリアの散乱機構は LO ホノンによるというよりむしろイオン化不純物に支配されるようになるので r の値はより大きな値となるが簡単のためすべて 1 とした。

小自乗近似によるカーブフィッティング法 (curve fitting method) を採用した。¹¹⁾

一方抵抗率 ρ の温度依存性は H. Fritzche によれば,¹²⁾

$$\frac{1}{\rho} = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + C_3 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) \quad (3.2)$$

で表わすことができる。ここで E_1 , E_2 および E_3 はつぎに示されるエネルギーに対応したものである。

E_1 ; アクセプターに束縛されていた正孔を価電子帯に励起させるのに必要なエネルギーで (3.1) 式における E_A に対応する。

E_2 ; アクセプターの基底状態からイオン化したアクセプターの相互作用によって生じた不純物帯への熱励起エネルギー。

E_3 ; ホッピング伝導による不純物伝導に関係する励起エネルギー。

これらの E_1 , E_2 または E_3 が抵抗率に寄与する程度は、不純物濃度や測定温度領域によって異なり、一般に高温から低温への温度変化に対して、抵抗率に寄与する機構は E_1 から E_2 , E_3 へと変化する。

ZnTe においては、Zn 空孔が 2 価にイオン化し得る 2 重アクセプターとなり、第 1 および第 2 イオン化エネルギーが存在するので (3.1) 式を用いて測定結果を解析することは一般に妥当性を欠く。すなわち第 2 準位からの熱励起が正孔濃度に寄与する温度領域では、(3.1) 式は成立しない。この温度は M. Aven⁴⁾ によれば 180 K 程度である。アンドープ ZnTe では、支配的なアクセプターは Zn 空孔と考えられるため、これらの試料の測定結果から (3.1) 式を適用して電気的特性を求めることはせず、抵抗率の温度依存性からイオン化エネルギーを求めるに留めた。なおこの場合測定温度領域および測定結果から考えて、抵抗率に寄与するのは (3.2) 式における E_1 の機構によるものと思われる。

本研究では、Li, P または As 等の浅いアクセプター不純物をドーパした結晶の場合、これらが作るアクセプター準位が Zn 空孔の第 1 準位よりも浅く、かつアクセプター濃度が Zn 空孔濃度よりも多いと仮定して、正孔濃度がアクセプター不純物のみに依存すると考え、Zn 空孔の正孔濃度への寄与を無視して (3.1) 式を用いて解析した。

③ 測定結果および考察

アンドープ ZnTe の代表例として、溶液成長法によるアンドープ単結晶を取上げ、Zn 蒸気中 850°C で 74 時間熱処理した試料の測定結果について述べる。図 3.5 に、正孔濃度、抵抗率およびホール移動度の温度依存性を示す。この場合、抵抗率の温度依存性の直線部分から求めたイオン化エネルギー E_1 は 0.053 eV となった。ホール移動度に関してはほぼ

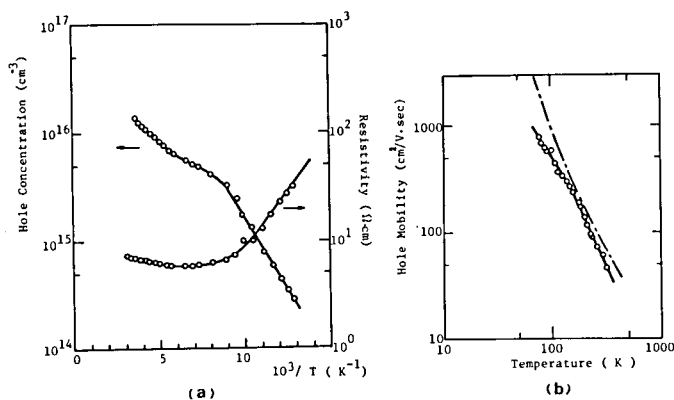


図 3.5 アンドープ ZnTe 単結晶の代表的な電気的特性の温度依存性、(a): 抵抗率および正孔濃度、(b): ホール移動度。(b) 図の一点鎖線は、正孔が LO ホノンにより散乱を受けるとして M. Aven 等が計算した曲線。³⁾

$\mu_H \propto T^{-\frac{3}{2}}$ が成立しているので、 $E_A = 0.053 \text{ eV}$ と評価し得るが、この値は M. Aven⁴⁾ が報告した Zn 空孔の第 1 イオン化エネルギー 0.057 eV とよく一致する。パイパー法によるアンドープ単結晶も上述した結果と類似した特性を示したが、変型ブリッジマン法によるアンドープ単結晶においては、抵抗率の温度依存性から求まるアクセプターのイオン化エネルギーが $0.11 \sim 0.13 \text{ eV}$ と異常に大きいものがしばしば観測された。これらの試料の発光分光分析で、 1 ppm (parts per million) 以下の Cu が検出されたこと、また M. Aven 等³⁾ や N. Hammond 等¹⁵⁾ によって報告されている Cu アクセプター準位が $0.12 \sim 0.15 \text{ eV}$ であること等から考えて、これらの電気的特性は Cu の混入による影響と思われる。これは多分高温成長のため、育成用アンブルとして用いた石英管からの Cu による汚染に拠るものであろう。[†]

前項で述べたように、成長させたままの (as-grown) 結晶は高い Zn 空孔濃度を持つ可能性がある。しかしながら、ホール測定を行ってみると前項で評価したような Zn 空孔濃度に対応する高い正孔濃度を持つ試料はほとんど存在せず、室温における正孔濃度は大体 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。これは、Zn 空孔アクセプターが未知のドナーによって補償されるため、あるいは未知の不純物と複合欠陥を形成し、電気的に不活性となるためと想像される。

つぎにアクセプター不純物を故意にドープした試料の電気的特性について述べる。図 3.6 (a) および (b) に変型ブリッジマン法によって育成した P ドープ単結晶の正孔濃度および抵抗率の温度依存性を示した。これらの結果は、ドーピング量の増加にしたがって正孔濃度は増大するとともに、 E_i が小さくなることを示しており、低温領域で不純物伝導が生じていることを示唆する特性を示す。ZnTe におけるこのような不純物伝導現象に関しては報告された例はない。このようにアクセプター濃度が増大してその不純物間の相互作用

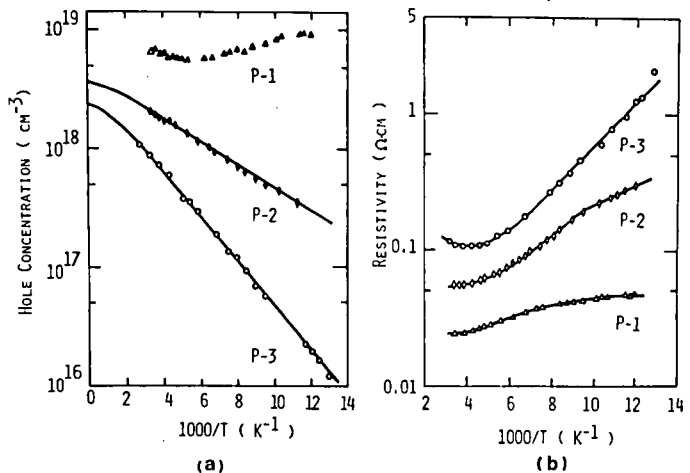


図 3.6 ZnTe:P 単結晶の、(a)正孔濃度、(b)抵抗率の温度依存性。(a)における実線は、表 3.1 に示す N_A , N_D , E_A 等を (3.1) 式に代入して得た計算曲線を表わす。

用に基づくエネルギー準位の拡がり効果 (broadening effect) が生じると、(3.1) 式を適用して電気的特性を解析することは妥当性を欠く。この場合は高温領域での抵抗率の温度依存性から E_i を計算し、この値を近似的に E_A と評価した。アクセプター濃度が比較的低く、単一のエネルギー準位近似が可能と思われる P, As および Li をドープした試料について、正孔濃度の温度依存性から (3.1) 式を用いて得られた電気的特性の代表例を表 3.1 に示す。一般的な傾向として、 N_A が増大するとともに E_A が減少し、補償比 N_D/N_A も増加することがわかった。このように、アクセプター濃度の増加とともにドナー濃度も増

[†] アンブルとして使用した石英管は主として Cu が残留している (最高約 1.0 ppm) 日本石英硝子製の IIR-1 である。

表 3.1 アクセプター不純物をドーブした ZnTe 単結晶の電気的特性の代表例

TYPICAL EXAMPLES OF ELECTRICAL PROPERTIES IN DOPED ZnTe SINGLE CRYSTALS

Sample	Dopant	Doping conc. (wt %)	N_A (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})	N_D/N_A	E_A (eV)	Hole conc. at R.T. (cm^{-3})
P-1	P	0.0825	-	-	-	-	6.56×10^{18}
P-2*	P	0.012	5.00×10^{19}	4.64×10^{19}	0.892	0.008	2.12×10^{18}
P-3	P	0.0046	3.00×10^{18}	1.26×10^{18}	0.420	0.027	1.10×10^{18}
A-1	As	0.0105	1.85×10^{17}	1.85×10^{16}	0.100	0.051	8.63×10^{16}
L-1	Li	0.0012	1.43×10^{18}	6.53×10^{17}	0.457	0.024	4.40×10^{17}

*: The values obtained here are approximate ones because of impurity conduction at low temperature as shown in Fig. 3.6(b).

加するという現象は、前述した自己補償効果（ドナー濃度を増大させてもそれに対応してアクセプター濃度が増加し、高導電率の n 型 ZnTe が得られない）を広義に解釈すれば、これと同じような現象である。

このことは、II-VI 族化合物の原子間結合において、イオン結合性が大きいことと密接に関連しているものと考えられる。すなわち、ドナー（またはアクセプター）をドーブすると、この電荷を打消す（中和する）型のアクセプター（またはドナー）が結晶中に生成されることに起因するものと考えられる。これらの不純物をドーブした結晶では、ドーピング量の増加とともにイオン化不純物散乱による制限をうけてホール移動度が低温では小さくなる。図 3.7 は P ドープ試料におけるホール移動度の温度依存性を示したもので Li や As 不純物をドーブした試料でも同様の傾向がみられた。表 3.2 は溶液成長法で Li をドーブした単結晶の室温における正孔濃度、抵抗率およびホール移動度をまとめたものである。電極が不安定であったため、室温における測定結果だけを示した。

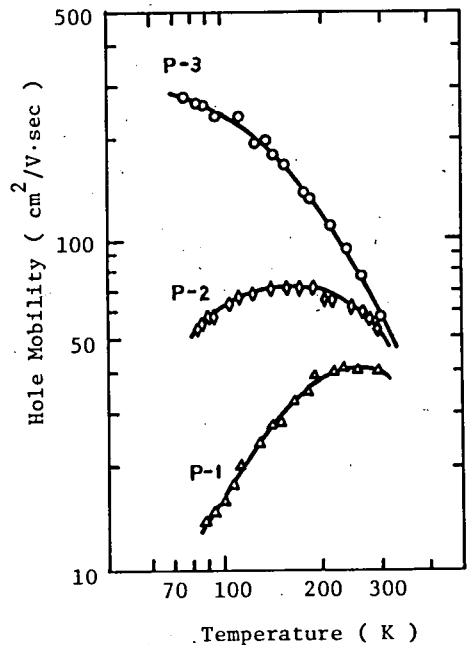


図 3.7 ZnTe : P 単結晶のホール移動度

つぎに、ドナー不純物として Al および In をドーブして、変型ブリッジマン法で育成した試料の電気的特性について述べる。

これらの試料はきわめて高抵抗であり、ホットプローブ法による測定では p 型伝導を示し、表 3.3 に示すような抵抗率となった。Al ドープ結晶を Zn 雰囲気中 850℃ で 48 時間熱処理した場合もやはり p 型伝導を示

表 3.2 溶液成長法による ZnTe : Li の電気的特性 (300 K)

ELECTRICAL PROPERTIES IN Li DOPED SOLUTION GROWN ZnTe AT 300K

Sample	Doping conc. ($\times 10^{-2}$) (wt %)	Hole conc. (cm^{-3})	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Hole Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)
LS-1	0.069	4.76×10^{17}	0.241	54.6
LS-2	0.48	1.39×10^{18}	0.109	41.6
LS-3	0.65	1.63×10^{18}	0.100	38.3
LS-4	0.83	1.61×10^{18}	0.082	47.5
LS-5	1.41	2.54×10^{18}	0.061	40.8

し抵抗率は減少せず $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ という高い値を示した。これは、Zn空孔による自己補償によってドナー不純物が活性化されず、またZn空孔とドナー不純物との相互作用で生じる複合欠陥が深いアクセプター準位を形成するためと考えられる。¹⁶⁾ したがって、n型伝導ZnTeを得るためには、Zn空孔の生成を抑え、かつ浅いドナー準位を形成する不純物のドーピングを行うことが必要であり、今後の研究に期待する。

最後に、Oをドーブした試料の電気的特性について述べる。Oは後述するようにZnTe結晶中において等電子的トラップ (isoelectronic trap) として作用し、効率の高い輻射再結合中心として重要な不純物である。¹⁷⁾ これ

らの結晶ではとりわけ、安定なオーム性接触を得ることが困難であったため、温度依存性を測定することができず、室温における電気的特性についての情報しか得ることはできなかったが、一般的にいて、Oドーブ試料の電気的特性は、アンドープのそれと著しい相違がなかった。このことから、等電子的不純物であるOは電気的特性に顕著な影響を与えないと考え得る。

3-2-3 ホトルミネッセンスによる単結晶の評価

ZnTeの禁制帯幅は室温において2.26eVであるので、これを励起すると最大限この禁制帯幅に相当するエネルギーを持ったルミネッセンスを生ずる。半導体のルミネッセンスにおいて、一般に結晶中の生来の欠陥 (native defects) や微量の故意にドーブした不純物が発光中心 (radiative recombination center) として重要な役割を演ずることは、よく知られている。したがって逆に結晶のルミネッセンスを観測することにより、結晶中の不純物の電子状態に関する知見を得ることができる。本項では種々の方法で育成したZnTeバルク単結晶のホトルミネッセンス (photoluminescence, 以下PLと略す) を観測して、その発光スペクトルならびに発光強度を結晶育成法やドーブした不純物と関連づけて比較検討し、ZnTeの発光材料としての可能性あるいは有用性に関して議論する。本来、発光強度あるいは効率に関する厳密な評価は、これを定量化して行う必要があるが、本研究では、装置が利用できなかったためPLの発光効率の定量化は行っていない。

① 測定方法

試料は測定の前直前に“E”液で表面層を取除き、十分水洗と超音波洗浄を行ってアセトンで置換、脱水して乾燥させた後、図3.8に示したようなデュワー中の試料台に取付け、室温または液体窒素温度におけるPL

表 3.3 ドナー不純物をドーブしたZnTeの室温における抵抗率

ELECTRICAL PROPERTIES IN DONOR-DOPED ZnTe SINGLE CRYSTALS

Sample	Doping conc. (wt %)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ZnTe:Al-1	0.085	5×10^6
ZnTe:Al-2	0.013	6×10^6
ZnTe:Al-3	0.0026	3×10^5
ZnTe:In-1	0.052	8×10^7
ZnTe:In-2	0.0012	5×10^7

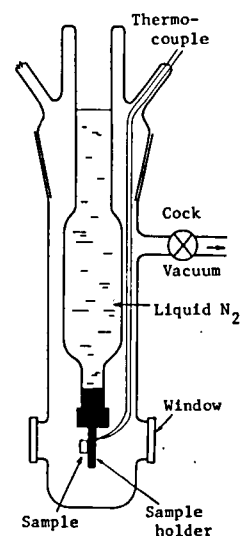


図 3.8 PL測定用デュワー

を観測した。図 3.9 は PL 測定系である。超高圧水銀灯の 3650 \AA 紫外線だけを、UVD1C フィルター（東芝製）および CuSO_4 の飽和水溶液を通して取り出し、これを励起光として用いた。励起光を 450 Hz でチョップし、結晶に照射して、その表面から発する PL をモノクロメーターに導き、得られる光電子増倍管の出力をロックインアンプ（Lock-in-Amplifier）で同調増幅して記録計で直接スペクトルを記録させた。

② 測定結果と考察

故意に不純物をドーピングしていない as-grown バルク単結晶においては、本研究で用いたいずれの育成法による

ものも、室温での PL 強度はきわめて小さく、用いた測定系によっては観測は不可能であった。しかしながら、これらの結晶を熱処理すると PL 強度は著しく増大し、室温においても観測可能となった。図

3.10 は変型ブリッジマン法によるアンドープ単結晶 ZnTe あるいは Te 雰囲気中で、それぞれ 800°C 、48 時間熱処理したものの室温および 90 K での PL スペクトルを示したもので、両者ともに室温で約 5500 \AA (2.25 eV) と約 6900 \AA (1.80 eV) にピークを持っている。両ピークの相対的強度は熱処理雰囲気が Zn か Te かによって異なり、Zn 雰囲気中で熱処理した場合には、 1.80 eV にピークを持つ発光帯が支配的となる。後述するように、この発光帯は、結晶育成時に偶然混入した O が関与した発光によるものである。一方 2.25 eV の緑色発光帯は、第 4 章で述べるように、Zn または Te 空孔といった生来の欠陥が関与するものと考えられる。したがって、アンドープ単結晶固有の発光帯はこの緑色発光帯であると考えられるが、以下に述べる Li、P あるいは As 等の浅いアクセプター不純物をドーピングした結晶において観測される緑色発光帯に比べ、その強度はかなり低い。これは、次章で述べる ZnTe の発光機構を考慮すれば、アンドープ結晶ではドーピングした結晶に比べ発光中心となるドナーの濃度が低いことに起因しているものと考えられる。

Li、P あるいは As をドーピングして変型ブリッジマン法で育成した結晶は、熱処理なしでも、室温で明るい緑色 PL を呈するが、その発光強度は、同程度の不純物ドーピング量では $\text{ZnTe}:\text{As} < \text{ZnTe}:\text{P} < \text{ZnTe}:\text{Li}$ の順に高い。図 3.11 に、 $\text{ZnTe}:\text{P}$ の PL スペクトルの代表的な例を示す。一方溶液成長法によって育成した

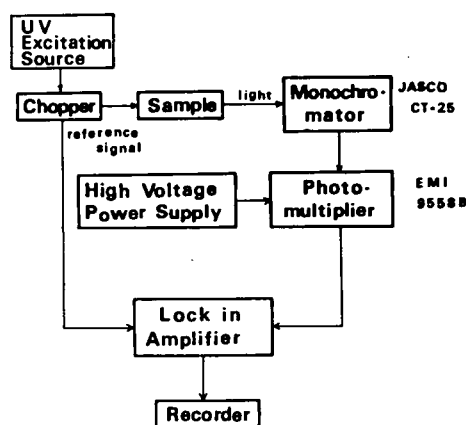


図 3.9 PL 測定系ブロック図

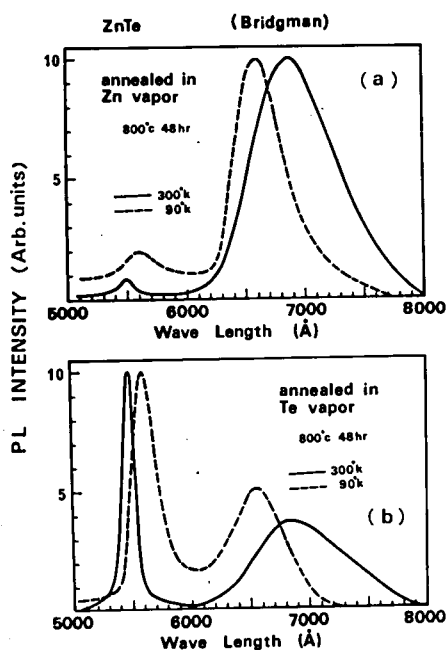


図 3.10 アンドープ ZnTe 単結晶における PL の熱処理効果

ZnTe:Li も、同様な緑色 PL が観測されるが、ほとんど同じ正孔濃度を有する変型ブリッジマン法による ZnTe:Li と比較すると、室温においては前者の方がはるかに発光強度は高い。この相違は溶液成長法では育成温度がかなり低いため、非発光中心となる転位など種々の格子欠陥や未知の外因型不純物の混入の機会が少ないことなどから説明することができる。

つぎに、O をドーブした場合について述べる。O をドーブした ZnTe は、室温においてもきわめて明るい赤色 PL を示す。この赤色発光 (図 3.12) は後章で述べるように、O の等電子的トラップに束縛された励起子発光であり、発光効率が高いという点で応用上、興味ある対象である。ここで、変型ブリッジマン法、溶液成長法および封管法 (昇華法) によって育成した ZnTe:O 単結晶の赤色発光について検討する。変型ブリッジマン法により O 不純物原料としての ZnO 粉末の量を 0.01 wt % から 1 wt % まで変化させた結果、0.1 wt % 以下のドーブでは単結晶が得られたが、0.5 wt % 以上では単結晶化せず、過剰 Te の偏析を伴わずに、ZnTe が微結晶状に析出した。溶液成長法による ZnTe:O は、ZnO のドーピング量を 0.1 wt % 以下にして板状単結晶を再現性よく得ることができた。他方、封管法では還元されたアンドープ ZnTe 粉末に 0.01 ~ 1 wt % までの ZnO 粉末を混合して育成したが、石英アンブル内にはドーピング量に応じて白い綿状の物質が残留した。この物質は未反応の ZnO 粉末であることが X 線回析によって判明した。変型ブリッジマン法で 0.5 wt % 以上の ZnO ドーピングでは単結晶化しない事実および封管法で ZnO 粉末が残留する事実は、ZnTe にドーブした他の不純物に比較して、O の ZnTe への溶解度が小さいことを示している。育成した ZnTe:O 単結晶の赤色発光に関して、結晶育成法および熱処理による強度の比較を表 3.4 に示す。この表から Te 雰囲気での育成である変型ブリッジマン法と溶液成長法による

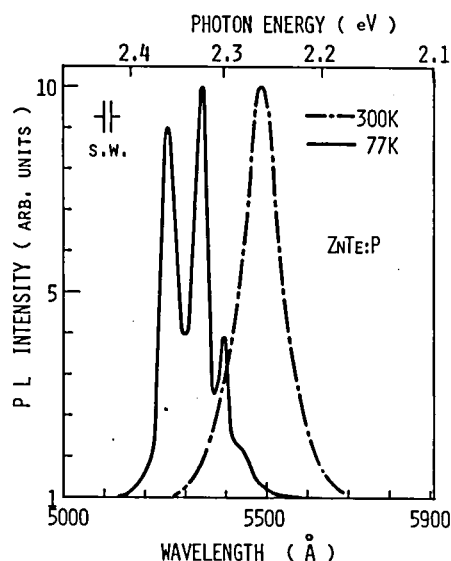


図 3.11 ZnTe:P の PL スペクトル

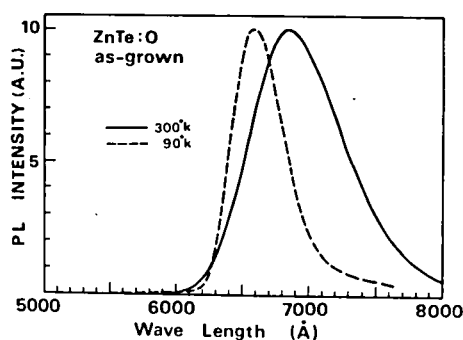


図 3.12 ZnTe:O の PL スペクトル

表 3.4 ZnTe:O の赤色発光強度の結晶育成法および熱処理による比較

COMPARISON IN RED PL OF ZnTe:O GROWN BY VARIOUS GROWTH METHODS (300K)			
Sample	As-grown	Annealed in Zn vapor *	Annealed in Te vapor *
Bridgman	-	++	+
Solution growth	-	+++	-
Closed tube	+++	++	-

* :800°C for 10 hours

- :weak or no PL

+ :strong PL

結晶は成長したままの (as-grown) 状態では赤色 PL は著しく弱い。また Te 雰囲気中の熱処理によっても、この赤色 PL 強度は減少する。これらのことから Te 雰囲気は O が有効に Te と置換して等電子のトラップとして作用するのを妨げる働きをすることがわかる。

最後に変型ブリッジマン法によって、Al あるいは In をドーピングして育成した ZnTe の PL について述べる。図 3.13 に示すように、ZnTe:Al および ZnTe:In は 77 K で発光ピークがそれぞれ 2.16 eV および 1.63 eV の幅広い PL スペクトルを示した。ZnTe:Al は 77 K で強い黄色 PL 発光を呈するが、温度上昇とともに、急激にその発光強度が弱まり、温度消光 (temperature quenching) が激しい。これは発光中心のエネルギー準位が浅いことを示唆するものである。¹⁶⁾ 一方、ZnTe:In も 77

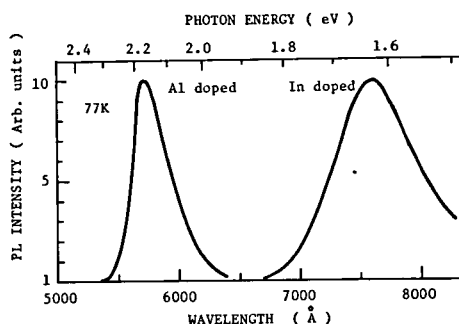


図 3.13 ZnTe:Al および ZnTe:In の 77 K における PL スペクトル

K では暗赤色 PL を示すが温度上昇とともに強度は減少し、室温ではほとんど発光は観測できなかった。

以上述べてきたように、ZnTe バルク単結晶における PL の観察結果から、O はきわめて効率の高い赤色発光中心であるが、熱処理によってその発光強度が著しく影響を受けることがわかった。一方緑色発光は、アンドープ ZnTe, ZnTe:Li, ZnTe:P あるいは ZnTe:As 等で観測されたが、一般にこれらの結晶から生ずる緑色発光は、浅い不純物準位が関与していると考えられるため温度消光が効いて、室温においては、一般に発光強度は小さい。またドナー不純物をドーピングした結晶では室温において、ほとんど発光せず、または赤外発光のみが生じて、可視発光は観測できなかった。

3-3 エピタキシャル成長層の評価

本節では、液相エピタキシャル成長法によって得た成長層について論ずる。第 2 章では、主に成長形態的な観点から成長層の検討を行ったが、本節においては、成長層の結晶性あるいは基板と成長層の界面の結晶状態を調べる。また成長層の電気的特性を測定し、バルク単結晶のそれと比較検討する。最後にいくつかの成長パラメータとの関連において成長層のルミネッセンスの評価を行う。

3-3-1 X 線解析

得られた成長層の結晶形態的な性質が、表 2.3 に示した成長パラメータによって顕著な影響を受けることは、すでに述べた。しかしながら、これらの成長パラメータを種々変化させて成長させた場合、単結晶基板上に析出した物質が、基板結晶方位と同一方位をもった単結晶層として成長しているかどうかについては触れなかった。本項においては、成長層の単結晶性を、X 線ディフラクトメータ法および背面反射ラウエ法によって調べた結果について述べる。

結晶に波長 λ の X 線を照射すると、つぎのブラッグ条件を満たすときに、回折現象が現われる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n; \text{自然数})$$

ここに、 d は結晶の格子面間隔、 θ は、この格子面に対するX線の入射および反射角である。したがってX線を結晶に照射して得られる回折パターンで、強い回折線の現われる角度 θ を測定すると、結晶の格子面間隔 d を求めることができ、その結晶の格子定数が既知であるならば、X線を反射した面の同定が可能である。ここではX線としてCuK α 線を用いた。

ZnTeおよびCdTeは立方晶系に属し、格子定数はそれぞれ $6.1037\text{\AA}^{18)}$ および $6.477\text{\AA}^{18)}$ であるから、たとえば(111)面反射はZnTeの場合、 $2\theta = 25.26^\circ$ に、またCdTeの場合、 $2\theta = 23.76^\circ$ に現われる。ZnTeおよびCdTeをそれぞれZnSeおよびZnTeの(111)面基板上に成長させた成長層表面からのX線回折像を図3.14 (a)および(b)に示す。

これらの図から、成長層は(111)方向に成長した立方晶系ZnTeおよびCdTeであることがわかる。これらの回折像において成長層の(111)面反射以外に基板の(111)面からの反射ピークが現われているが、これは基板面が露出している部分にも、故意にX線を入射させたからである。

ディフラクトメータ法とは逆に、試料を固定し、連続X線のはそいビームを一定方向から照射すると、結晶の各格子面はそれぞれ一定の入射角でX線の照射を受けることになるので、入射連続X線中にブラッグ条件を満足する波長成分があると、回

折効果が現われ、いわゆるラウエ斑点を生ずる。このラウエ斑点は結晶の格子面と1対1に対応し、得られる斑点図形は直接結晶の方位と関係づけられる。

図3.15は、ZnSe(111)面上に成長させたZnTe成長層の背面ラウエ斑点図形であり、正確な3回対称を示している。これから成長層ZnTeは立方晶系に属し、また、基板結晶上にエピタキシャル成長していることを確認できた。基板結晶方位が(110)および(100)の場合も成長層がエピタキシャル成長していることをディフラクトメータ法あるいは背面反射ラウエ法いずれかの方法を用いることによって確認した。

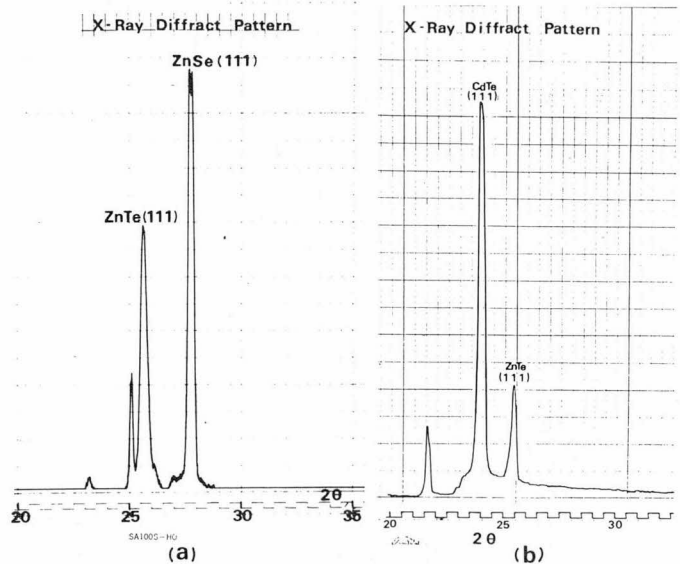


図 3.14 成長層のX線ディフラクトパターン (a): ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長、(b): CdTe-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長

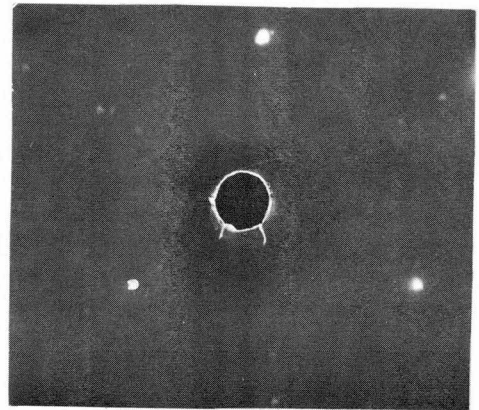


図 3.15 ZnTeヘテロエピタキシャル成長層の背面ラウエ斑点図

3-3-2 界面の結晶状態

本項ではヘテロ接合の界面状態を、光学顕微鏡や、X線マイクロプローブアナライザー (electron micro-probe X-ray analyser, E.M.X.) による観察、および光透過特性から検討した結果について述べる。^{19,20)} ヘテロ接合の界面結晶状態に対する知見を得ることは、第6章で取扱うヘテロ接合ダイオードの電気的・光学的特性を理解するための重要な基礎となるものである。

一般に、ヘテロ接合を製作する際に考慮すべき重要な因子は、両物質の格子定数ならびに熱膨張係数の差である。²¹⁾ これは、これらの物理定数のミスマッチ (mismatch) の程度が大きくなるにしたがって、界面近傍の歪が、ヘテロ接合の諸特性に重大な影響を与えるからである。Ga_xAl_{1-x}As系 ダブルヘテロ接合レーザの実現をみたのも、²²⁾ GaAsとGa_xAl_{1-x}Asとのミスマッチがきわめて小さいからに他ならない。本研究の対象であるZnTe-ZnSeおよびZnTe-CdTeヘテロ接合における、物理定数のミスマッチは表3.5に示されているように比較的大きいにもかかわらず、これらの物質は互いに全率固溶体を形成するため、

表 3.5 いくつかの半導体の物理定数

PROPERTIES OF SOME SEMICONDUCTORS

Material	Energy gap 300 K (eV)	Gap transition	Dielectric constant	Lattice constant (Å)	Expansion coefficient † (300 K)	Electron affinity (eV)
Ge	0.66	Indirect	16.0	5.658	5.75	4.13
GaAs	1.43	Direct	11.5	5.654	5.8	4.07
ZnS *	3.58	Direct	8.3	3.814	6.2	3.9
ZnSe	2.67	Direct	9.1	5.667	7.0	4.09
ZnTe	2.26	Direct	10.1	6.103	8.2	3.53
CdS *	2.42	Direct	9.0	4.137	4.0	4.5
CdTe	1.44	Direct	9.6	6.477	-	4.28

* : hexagonal

† : $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

界面における歪は、界面での固溶体層 (混晶層) の形成によって、緩和されるものと期待される。一般に、高い保持温度で成長させたヘテロエピタキシャル成長の場合、界面の均一性は悪く、かつ界面近傍での連続的な組成の移り変りが阻害される。図3.16は、ZnTe-CdTeヘテロ接合の界面状態を示したもので、異なる保持温度で成長させた試料に、5°の角度研磨を施してある。この写真から明らかなように、成長温度が高いほど、界面は乱れていることがわかる。ZnTe-ZnSeヘテロ接合においても同様な傾向が観察された。この乱れは、熱エッチによる基板表面の荒れ、あるいは、両物質の相互拡散による混晶層の形成 (Zn_xCd_{1-x}Te または ZnSe_xTe_{1-x}) によるものと考えられる。この場合、混晶層は高温成長であるほど、その組成比xの値を増すが、上述のミスマッチによる歪を緩和できず、単結晶状ではなく、多結晶状となる可能性がある。界面におけるこのような混晶層の存在、あるいは空間的な組成の変動を調べるため、界面近傍のE.M.X.による解析を行った。

E.M.X.は電子ビームを試料に照射し、それによって発生する元素特有のX線を検知することによって、組成比およびその空間的変動を定量化する装置である。原理的に、電子ビーム照射部分に存在する元素の

原子数を数えることになるので、密度と原子量とによる補正によって、その部分の組成を正確に求めることができる。

図 3.17 に示す ZnTe-CdTe ヘテロ接合の E・M・X 観測結果は、高温成長ほど遷移領域の幅が広く、また組成の変動が一様でないことを示している。ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の場合も、この図ときわめて類似した結果が得られたが、¹⁹⁾ Zn あるいは Bi 溶媒から成長させた試料は、前者の方が高温成長であるため、界面での遷移領域が厚く、さらに組成も一様に変化していないことがわかった。これらの結果から、高温成長の場合、厚い混晶層が形成され、その組成の変動は一様でなく、全体として組成比の異なった多結晶状混晶層になっていることが明らかになった。

以上、E・M・X による観察結果から、界面における遷移領域の幅（厚さ）を評価することも可能であるが、使用した E・M・X の電子ビーム径が 3μ であって分解能に劣ること、また電子ビームの結晶内部への浸透効果を考慮すると、遷移領域の幅の算定には誤差を伴うことが予想される。誤差が電子ビーム径のみに依存するものと仮定して、ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe ヘテロ接合における界面の遷移領域の幅を求めたところ、表 3.6 のようになった。

さて、ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe の擬二元系（pseudo-binary system）は、全率固溶体を形成するが、後者の系の特徴の一つは、組成の変化とともに、一様に禁制帯幅が変化せず、ZnTe が 63 mol%，すなわち、 $\text{ZnSe}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$ 混晶で最小の禁制帯幅を持つことである。²³⁾したがって、もし界面に混晶層が形成されていれば、ヘテロ接合を透過する光の吸収端が、ZnTe のそれよりも長波長側に移動することが観測されるはずである。図 3.18 は、種々の成長温度で得られた ZnSe-ZnTe ヘテロ接合の透過特性である。^{†, 19)} この図において、高温成長ほど、混晶層の組成比が増大しており、とくに Zn 溶媒で成長させたヘテロ接合の接合界面は、 $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$

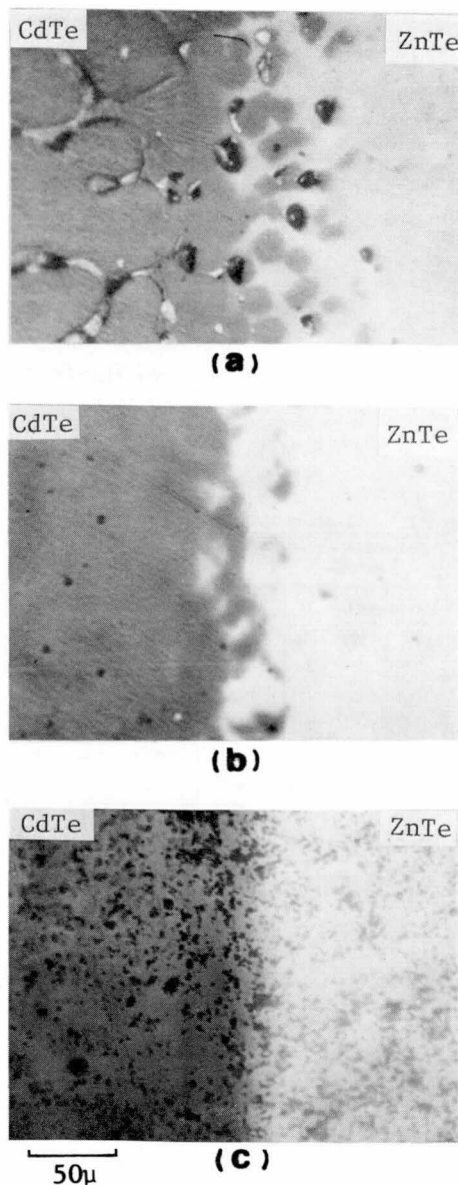


図 3.16 Bi 溶媒による CdTe-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長における界面近傍の顕微鏡写真。

- (a): $T_H = 680^\circ\text{C}$, ZnTe (111) A 面を使用した場合
 - (b): $T_H = 680^\circ\text{C}$, ZnTe (111) B 面を使用した場合
 - (c): $T_H = 580^\circ\text{C}$, ZnTe (111) B 面を使用した場合
- それぞれの成長において $R_C = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定である。

† ここでいう吸収端波長とは、透過率曲線の急峻な立上りの部分を外挿して得られる波長のことを意味する。

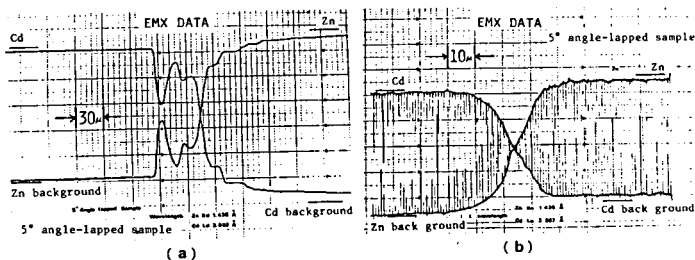


図 3.17 Bi 溶媒による CdTe-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長における界面近傍の E・M・X. データ。
(a): $T_H = 680^\circ\text{C}$, (b): $T_H = 580^\circ\text{C}$

表 3.6 E・M・X. により求めたヘテロ接合試料の遷移領域の幅

TRANSITION WIDTH IN SOME SAMPLES			
Heterojunction sample	Solvent	$T_H (^{\circ}\text{C})$	Transition width (μm)
ZnTe-CdTe: 1	Bi	680	26.1
			10.2
			2.3
ZnTe-ZnSe: 1	Bi	800	1.0
			0.8
	Zn	950	3.1
			2.2

の最小禁制帯幅に近い組成を有していることがわかる。一方、Bi 溶媒から、保持温度を 800°C にして成長させたヘテロ接合における吸収端は、ZnTe パルク単結晶の吸収端と、それ程著しい相違はなく、混晶組成比が小さいことを示している。

以上の透過特性は、H. Serizawa 等による気相エピタキシャル成長による ZnSe-ZnTe ヘテロ接合の測定結果とよい一致を示している。²⁴⁾ 彼らはまた、界面の結晶状態を、直接光学顕微鏡および電子線回折により観察し、高温成長では、多結晶状の混晶層が存在することを明らかにしている。

つぎに界面の結晶状態が、熱処理によってどのような変化を受けるかについて述べる。熱処理の目的は、ヘテロ接合界面での物理定数のミスマッチによる歪を、

混晶層を積極的に形成させることによって緩和させることにある。図 3.19 は、Bi 溶媒から成長させた ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の透過特性に及ぼす熱処理効果を示したものである。熱処理は、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合試料を Zn 粒とともに石英管に真空封入し、ヘテロエピタキシャル成長時の保持温度より低い温

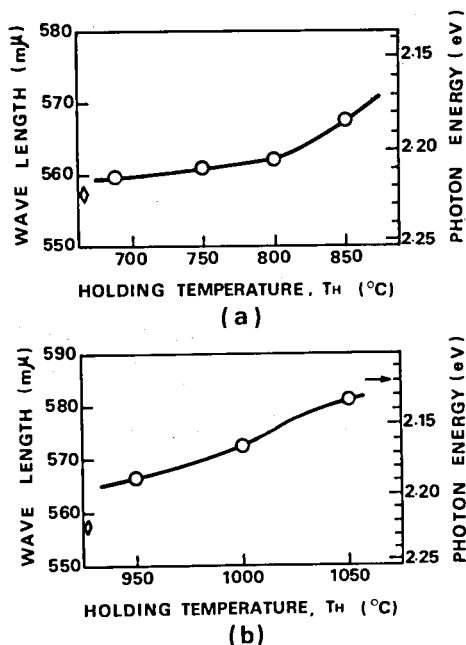


図 3.18 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の吸収端の T_H 依存性。(a): Bi 溶媒開管成長系によって育成した試料。(b): Zn 溶媒閉管成長系によって育成した試料。それぞれの試料における R_C は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定である。(a)および(b)における◇印はそれぞれ Bi ドープおよびアンドープ ZnTe パルク単結晶の吸収端を示す。また(b)における矢印は $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ の最小禁制帯幅に対応するエネルギーを示す。²³⁾

度で行った。この図から熱処理した試料では、熱処理前と比べて、長波長側に吸収端は移動しており、相互拡散による組成比 x の、より大きい $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶層が形成されていることがわかる。しかしながら、E・M・X. による解析結果ではこのような熱処理はヘテロ接合界面近傍の組成の乱れの改善に寄与し得ないことが、判明した。

3-3-3 成長層の電気的特性

エピタキシャル成長層の厚さはただ数 10μ であるので、成長層を基板結晶から分離して電気的特性を測定することは実際上不可能である。したがって、ここでは基板結晶を付けたままの状態に測定した。この場合、成長層と基板結晶との間の電気的分離が保障されないと、測定結果に誤差を伴う。CdTe あるいは ZnTe のヘテロエピタキシャル成長層の場合、いずれも成長層と基板結晶の伝導型が異なるので、これらの p-n ヘテロ接合の界面に生ずる空乏層あるいは混晶層を絶縁層と見做し、基板結晶と成長層との電気的分離が保障されているものと仮定した。図 3.20 に示した構造で van der Pauw 法⁸⁾を用いてホール効果を測定し、成長層の電気的性質を求めた。一方、基板結晶の電気的特性に対するエピタキシャル成長の過程の影響を明らかにするために、選択エッチング液[†]あるいは機械的研磨により成長層を取り去り、基板結晶のみの電気的特性を測定した。

ZnTe のホモエピタキシャル成長の場合は、用いた基板結晶の抵抗率が低く、成長層との電気的分離が保障されないで、ここではその電気的特性については触れないことにする。

ZnTe に対するオーム性接触はほとんどの場合、 H_2 雰囲気中で Li を拡散処理した後、Au を無電界メッキして得た⁸⁾。CdTe に対しては、In の蒸着後、 H_2 雰囲気中で熱処理してオーム性接触を得た。また ZnSe については、In-Hg²⁵⁾ を用いて合金処理し、オーム性接触を得た。測定方法は本章 2-2 で述べた方法と同様である。

① CdTe 成長層の電気的特性

Bi を溶媒として ZnTe (111)B 基板上に成長させた CdTe には、すべてドナー不純物として、Ⅲ族元

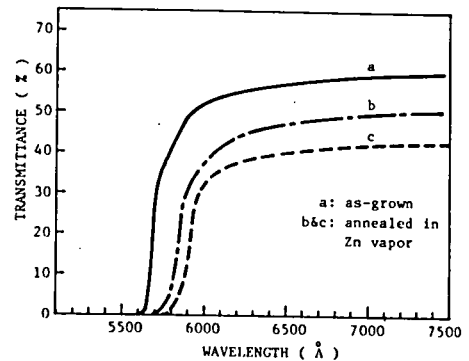


図 3.19 Bi 溶媒開管系により育成した ZnTe-ZnSe ヘテロ接合試料の透過特性に及ぼす熱処理の影響

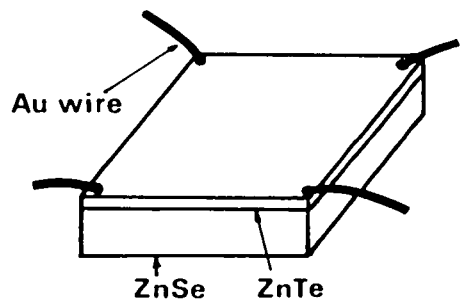


図 3.20 ヘテロエピタキシャル成長層のホール測定用試料の概観図

† ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長試料においては、“E”液で ZnTe 成長層のみを取り去ることができる。また CdTe-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長試料では基板結晶 ZnTe 側をピセインでコーティングを行ない、上記のエッチング液で CdTe 成長層を取去った。

素 In をドーピングしてある。Bi はⅢ族元素であるので、これが CdTe 成長層へ不純物として混入すると、Te と置換して、アクセプタ不純物となり得るが、成長させた CdTe ヘテロエピタキシャル層は、ホール効果の測定から、すべて n 型伝導を示すことが判明した。このことは、Bi よりも In の方が CdTe への溶解度が高いことを意味している。In のドーピング量は、溶媒 Bi に対して 0.2 ~ 0.5 wt % になるようにした。

表 3.7 に室温における代表的な CdTe 成長層の電気的特性の測定結果を示す。CdTe の電気的特性は、ドーピングした不純物濃度によって変化を受けるが、同時に雰囲気によっても著しい影響を受けることが知られている。¹⁴⁾ これは、ある雰囲気によって生成される生来の欠陥、すなわち Cd 空孔 (Te 空孔) がアクセプター (ドナー) として作用して、ドーピングされたドナー不純物 (アクセプター不純物)

を補償し、自由な電子 (正孔) を供給するドナー濃度 (アクセプター濃度) を制限することにより生ずると考えられている。したがって、不純物のドーピング量の多少によってのみ、CdTe 成長層の電気的特性を議論することは危険である。しかし、表 3.7 に示した試料はすべて、同様な条件で成長させたものであり、試料間に生来の欠陥濃度の大きな相違がないと考ええると、In のドーピング量の増大とともに CdTe の電子濃度の増大、あるいは抵抗率の減少という傾向が見られることは、Bi によって補償されていないドナーの濃度が増大するためと考え得る。しかし、自由電子濃度が約 10^{15} cm^{-3} 程度であるのに、ホール移動度が報告されている CdTe: In 単結晶の場合¹⁴⁾ に比較して、かなり小さいのは、これらのエピタキシャル成長層における自由電子が、ドナー不純物 In とアクセプター不純物 Bi との不純物補償によるイオン化不純物による散乱に、主として支配されているためと考えられる。

② ZnTe 成長層の電気的特性

Bi 溶媒から ZnTe (111) B 面上に成長させた、ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層においては、前述の CdTe ヘテロエピタキシャル成長層の場合と同様に、Bi が成長層中に抱き込まれるため、これがアクセプター不純物として作用する可能性がある。現在のところ、Bi ドープ ZnTe の電気的特性に関する研究例がないので、本研究においては、Bi 溶媒から成長させた ZnTe 成長層の電気的特性を、つぎの2種類のバルク単結晶の特性と比較した。すなわち、変型ブリッジマン法により育成したアンドープ ZnTe 単結晶を熔融 Zn 中で 900°C、24 時間熱処理して不純物抽出²⁶⁾を行った試料と同法により育成した Bi ドープ ZnTe 単結晶試料を用意し、これらの電気的特性を比較対象とした。

ホール効果の測定結果によれば、成長層 ZnTe はすべて p 型伝導である。表 3.8 は保持温度を 800°C、冷却

表 3.7 Bi 溶媒開管成長系による n-CdTe ヘテロエピタキシャル成長層の 300 K における電気的特性

Sample	Doping conc. * (wt %)	Electron conc. (cm^{-3})	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Electron Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)
1	0.2	8.2×10^{15}	3.8	201
2	0.2	7.3×10^{15}	4.6	186
3	0.3	3.2×10^{16}	1.4	140
4	0.5	3.8×10^{16}	1.8	91

*: wt % to solvent (Bi).

表 3.8 Bi 溶媒開管成長系による p-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の 300 K における電気的特性

Sample	Hole conc. (cm^{-3})	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Hole Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)
1	1.35×10^{15}	124	37.3
2	8.0×10^{15}	79	9.9
3	8.33×10^{15}	29.5	25.3
4	1.7×10^{16}	11	30
5	2.90×10^{16}	10.0	21.6

速度を $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として成長させた試料の電気的特性をまとめたものである。また図 3.21 に上述した比較対象試料と代表的な ZnTe 成長層との正孔濃度および抵抗率の温度依存性を示した。成長層 ZnTe に対するオーム性接触の不良のため、広い温度領域にわたりホール効果の測定を行うことはできなかったが、抵抗率の温度依存性から求まる成長層 ZnTe の活性化エネルギーは約 0.10eV である。この値は ZnTe:Bi のそれと、ほぼ一致していることがわかる。したがって、溶媒の Bi は、ZnTe 成長層の中に混入して、比較的深い準位を形成するアクセプター不純物として作用するものと思われる。

他方、Zn 溶媒を用いた場合の ZnTe 成長層では、つぎの利点が期待される。第 1 に、Zn は ZnTe の構成元素の一つであり、また Zn 溶液が ZnTe に対して多くの不純物の抽出効果を持つため²⁶⁾、純度のよい成長層が得られる可能性があることである。第 2 に、前節で述べたように、アクセプターとして作用する Zn 空孔の濃度の低い、すなわち結晶性の良好な成長層が得られる可能性がある。第 3 に、ZnTe において浅いアクセプター不純物となり得る P や As は高い蒸気圧を持つため、開管系成長の場合には有効なドーピングが困難であるが、Zn 溶媒を使用する場合には閉管系であるため、これらの不純物のドーピングも有効に行い得、また、Zn 雰囲気中での成長であるため、これらの不純物の溶解度も増大することが期待できる。

表 3.9 に Zn 溶媒から成長させたアンドープおよび P または As をドーピングした ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の電気的特性を示す。アンドープ ZnTe 成長層の場合、上述の予想とは逆に、熔融 Zn 中で熱処理した比較対象試料の ZnTe バルク単結晶に比べて、正孔濃度は約 1 桁程度高く、かつホール移動度はかなり低い値となっている。現段階ではこの原因は明確ではないが、エピタキシャル成長過程での未知の不

純物の混入が、大きな原因として考え得る。しかしその他に、基板結晶との格子定数のミスマッチによる成長層中での格子欠陥の生成が、その原因となり得ることも否定できない。一方 P または As をドーピングした場合の成長層は、アンドープ成長層と比較して、正孔濃度が増大しており、また抵抗率も 1 桁以上下がり、有効にドーピングされていることを示している。

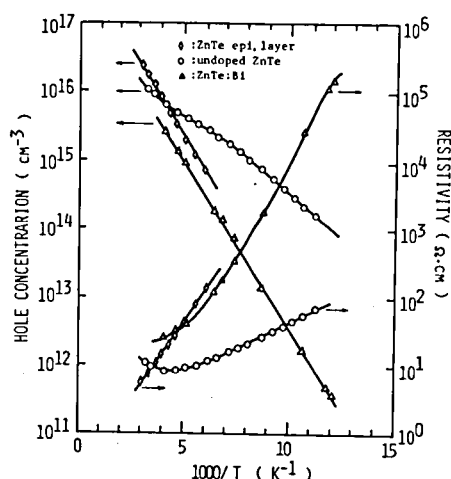


図 3.21 ヘテロエピタキシャル ZnTe 層 (Bi 溶媒)、アンドープ ZnTe バルク単結晶および Bi ドープ ZnTe バルク単結晶の正孔濃度と抵抗率の温度依存性

表 3.9 Zn 溶媒閉管成長系による p-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の 300 K における電気的特性

ELECTRICAL PROPERTIES OF EPITAXIAL p-ZnTe LAYERS GROWN BY Zn SOLVENT (300K)			
Sample	Hole conc. (cm^{-3})	Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Hole Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)
1 undoped	9.51×10^{16}	1.55	42.4
2 undoped	1.01×10^{17}	2.02	30.6
3 undoped	4.21×10^{17}	1.86	7.98
4 As doped*	6.60×10^{17}	0.56	16.9
5 P doped*	-	0.20	-
Undoped ZnTe**	1.00×10^{16}	9.01	69.4

* : 0.05 atomic % to Zn solvent.

** : undoped single crystal ZnTe annealed in molten Zn at 900°C for 24 hours.

つぎにアンドープ ZnTe 成長層の特性に対する熱処理効果を知るために成長温度（保持温度）より低い温度で基板結晶 ZnSe を付けたまま Zn 蒸気中で熱処理を行った。この結果、用いた溶媒の如何にかかわらず、アンドープ ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の電気的特性は、Zn 雰囲気中での熱処理によって、ほとんど影響を受けないことが判明した。

表 3.10 エピタキシャル成長前および後における基板単結晶の電気的特性

ELECTRICAL PROPERTIES OF HETEROJUNCTION SUBSTRATES (300K)				
Heterojunction substrate		Carrier conc. (cm ⁻³)	Resistivity (Ω·cm)	Mobility (cm ² /V·sec)
P doped ZnTe (ZnTe-CdTe) Bi solvent	Before growth	3.94 × 10 ¹⁷	0.193	82.2
	After growth	5.40 × 10 ¹⁷	0.209	55.4
Undoped ZnSe (ZnTe-ZnSe) Bi solvent	Before growth	3.50 × 10 ¹⁷	0.049	364
	After growth	1.92 × 10 ¹⁶	1.48	220
Undoped ZnSe (ZnTe-ZnSe) Zn solvent	Before growth	2.52 × 10 ¹⁷	0.070	354
	After growth	1.90 × 10 ¹⁷	0.074	450

③ 基板結晶の電気的特性

表 3.10 にエピタキシャル成長前および後における基板結晶の電気的特性の代表例を示した。CdTe のヘテロエピタキシャル成長における ZnTe 基板結晶の電気的特性は成長

過程の環境によってはほとんど変化しないが、これは、成長温度が比較的低いことによると考え得る。他方、Bi 溶媒での ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長における ZnSe 基板結晶の電気的特性は成長前後において大きく変化している。Zn 溶媒を用いて成長させた場合の ZnSe 基板結晶の電気的特性には、成長前後で有意な差異はみられない。このように ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長の場合、基板結晶 ZnSe の電気的特性は、溶媒の種類によって、または、開管成長系か閉管成長系かによって、成長前後で異なる。これは、開管成長系の場合、溶媒であるⅤ族 Bi が成長過程で基板結晶 ZnSe に影響を与えた結果か、または Cu 等のⅠ族元素の汚染による結果によるとも考え得る。成長させた後の ZnTe-ZnSe ヘテロ接合試料を Zn 雰囲気中で熱処理した結果、ZnSe 基板結晶の電気的特性は Zn 溶媒成長の試料ではほとんど変化がなかったのに対して、Bi 溶媒成長の試料では図 3.22 に示すように成長前に近い特性にまで回復することがわかった。このことは、開管系 Bi 溶媒成長の試料では、未知のアクセプター不純物に補償されたドナーが、Zn 雰囲気中での熱処理によって、ドナーとして作用する Se 空孔濃度が増大したため、補償される割合が減少したためと考えられる。

3-3-4 ホトルミネッセンスによる成長層の評価

CdTe のヘテロエピタキシャル成長層の PL 発光強度は、成長層膜厚の大きいものほど強く、77K で約 8600 Å (1.44 eV) にピークを持つスペクトルを呈する。図 3.23 は、CdTe-ZnTe ヘテロエピタキシャル成長において、成長層 CdTe を“E”液によりエッチしながら観測した PL スペクトルである。図中(c)の場合成長層は完全

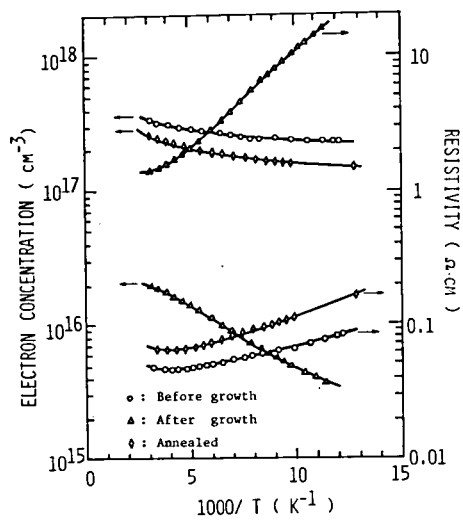


図 3.22 Bi 溶媒開管成長系における基板結晶 ZnSe の電気的特性の温度依存性

にエッチされ基板 ZnTe 上には見掛け上 CdTe は存在しないが、約 7600\AA (1.63 eV) にピークを持つ幅広い PL 発光帯を示す。これはエピタキシャル成長過程で ZnTe 基板に Cd が拡散し、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ の混晶層が生じたことを示唆するものである。F.F. Morehead 等²⁷⁾は、CdTe に Zn を拡散して作成した $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ のダイオードについて組成比を種々変化させて EL スペクトルを測定し、 x の増大とともに発光ピークが短波長側に移動することを観測した。彼らの研究結果を参照するならば、図 3.23 (c) のスペクトルに対応する x の値は 0.17 となり、 $\text{Zn}_{0.17}\text{Cd}_{0.83}\text{Te}$ という混晶が生成していることになる。同図(d)における長波長側のピークは(c)における発光ピークとはほぼ一致しているが、この場合は基板結晶 ZnTe:P が十分にエッチされて混晶層が存在しないと考えられること、および成長前の基板結晶の PL スペクトル形状との間に相違がみられないことから、(d)は ZnTe:P 基板結晶そのものの PL 特性であると考えられる。²⁸⁾

つぎに ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長の場合の成長層 ZnTe の PL について述べる。ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層は、ほとんど PL 発光しないか、または発光してもその強度はきわめて弱い。たとえば閉管成長系 Bi 溶媒により還元ガス気流中で成長させた ZnTe 成長層は、77K の低温でもほとんど PL 発光しなかった

が、Ar 気流中で成長させた試料および 閉管成長系 Zn 溶媒によって、故意に不純物をドーブせずに成長させた試料は、O の混入が原因と考えられる弱い赤色 PL 発光を呈した。図 3.24 は Zn 溶媒で成長させたアンドープ ZnTe-ZnSe ヘテロ接合から製作した p-n ヘテロダイオードのうち、77K で 5350\AA (2.32 eV) にピークをもつエレクトロルミネッセンス (EL) を呈する試料について、成長層をエッチングによって取り除きながら測定した PL スペクトルである。成長させたままの ZnTe 成長表面は、O が混入したと思われる弱い赤色 PL を呈し、内部に行くにつれてその強度は激減する。界面近傍においては $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶層の PL 発光と見做し得る発光²⁹⁾は観測されない。完全に ZnTe を取り除いた基板結晶 ZnSe 表面の PL スペクトルは、 5350\AA にピークを持つ強い緑色発光であって後述する EL スペクトルと類似している。

以上述べてきたように、一般にヘテロエピタキシャル成長層の PL 発光強度は小さいが、これは、成長層と基板結晶との格子定数および熱膨張係数のミスマッチによる格子欠陥（主として転位）が、一方的に成長層にしわ寄せられるためと考えられる。また Bi ドープ ZnTe バルク単結晶において、ほとんど PL 発光を観測できなかったことから、Bi 溶媒による成長過程で成長層に抱き込まれた Bi が非輻射再結合中

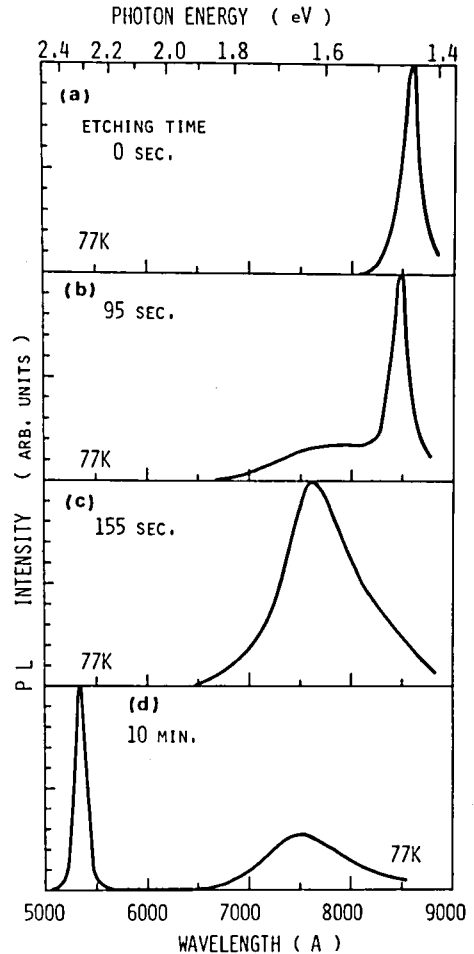


図 3.23 CdTe ヘテロエピタキシャル成長層の厚さ方向の PL スペクトルの変化

心として作用していることも考えられる。以上のヘテロエピタキシャル成長層のPL発光強度に関する考察は、ZnTe ホモエピタキシャル成長層のPLスペクトルの観測結果により支持される。Bi 溶媒による ZnTe ホモエピタキシャル成長層のPLは極めて発光強度が小さいのに対して、Zn 溶媒による ZnTe ホモエピタキシャル成長層のPLは、きわめて発光強度が大きい。図 3.25 は、ZnTe に O をドーピングして閉管成長系で Zn 溶媒を用いて成長させた ZnTe ホモおよびヘテロエピタキシャル成長層の 77 K での発光強度を比較したものであるが、[†] 前者は後者に比べて大体 $10 \sim 10^2$ 倍の強い赤色発光を呈した。この事実は、上述のミスマッチ効果の有無に起因しているものと考えることができ、良好な ZnTe 結晶育成に当たり、Zn 溶媒による ZnTe ホモエピタキシャル成長が有力な手段となり得ることを示している。このように、ホモエピタキシャル成長の場合は Zn 溶媒を使用すれば強い PL を呈する成長層が得られることがわかったが、ヘテロエピタキシャル成長の場合は、一般に成長層の PL 発光強度が小さい。このことは、後述する発光ダイオードの発光特性に大きな影響を与えることが予想される。

3-4 ま と め

本章で得られた結果および成果を以下にまとめる。

- (1) 前章で述べた方法で育成した ZnTe バルク単結晶中には、数 μm から 10 μm に及ぶ大きさの黒点が存在することが透過顕微鏡観察からわかった。これらの黒点の発生原因を、ZnTe の固相安定界が、Te 過剰の組成領域に偏っていることと関連させて考察し、結晶育成過程における過冷却現象により、過剰の Te が塊状の沈殿物 (precipitation) として結晶内に取込まれるために生ずるものとして、矛盾なく説明し得ることを示した。
- (2) ZnTe バルク単結晶の電気的特性を測定し、単結晶の育成法、あるいは、ドーピングした不純物の種類やドーピング量による特性の相違について述べた。
 - (i) 溶液成長法で得たアンドープ ZnTe 単結晶を、Zn 雰囲気中で熱処理した試料は、0.05 ~ 0.06 eV のアクセプター準位を持ち、抵抗率は室温で $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ であって、従来報告されているアンドープ

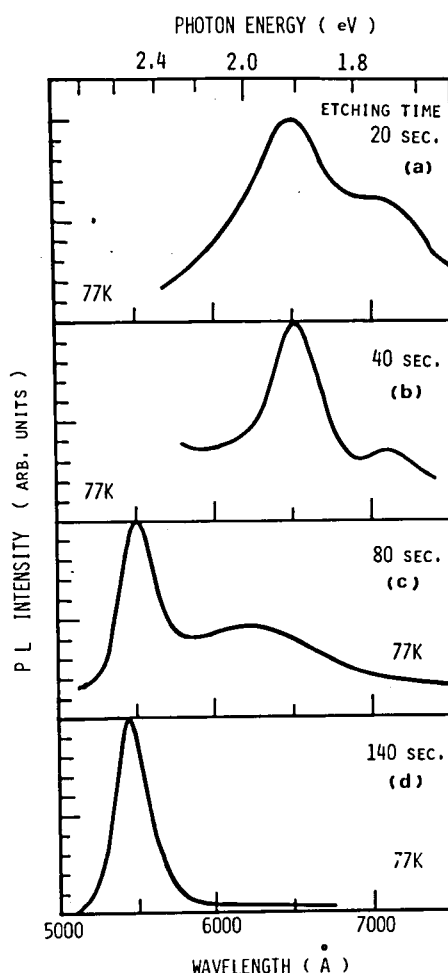


図 3.24 ZnTe ヘテロエピタキシャル成長層の厚さ方向の PL スペクトルの変化。(c) および (d) はみかけ上成長層は完全にエッチされて存在せず、ZnSe 基板の PL である。

[†] この場合の PL 発光強度の比較は定量的なものではないが、その赤色発光の明るさは、肉眼でも明確に相違があることを認めることができた。

ZnTeにおける数値と、ほとんどよい一致を示すことがわかった。パイパー法によるアンドープ ZnTe も、上述の値と類似した値を示したのに対して、変型ブリッジマン法によるアンドープ ZnTe においては、しばしば 0.11~0.13 eV という深いアクセプター準位を持つものもあったが、これらの結晶の発光分光分析の結果、Cu の混入が原因していることが判明した。

- (ii) P, As あるいは Li 等の浅いアクセプター不純物をドーピングして得られたバルク単結晶の電気的特性から (3.1) 式の一準位近似を用いた計算機解析により、 N_A , N_D および E_A 等を求めた。この場合、 N_A が大体 10^{18} cm^{-3} 以下であれば (3.1) 式を用いて電気的特性を解析することが可能であるが、 N_A が 10^{19} cm^{-3} 以上になるとアクセプター準位がバンドを形成して低温で不純物伝導を示すようになり、一準位近似式を用いて解析することは妥当でないことがわかった。これらの解析結果から、表 3.1 に示したように、 N_A の増大とともに E_A が減少し、補償比 N_D/N_A の値が増加することがわかった。また、補償比の増大を広義の自己補償と解釈して説明した。

- (iii) 変型ブリッジマン法で Al あるいは In 等のドナー不純物をドーピングして育成した結晶は高抵抗 ($10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) の p 型伝導を示し、この育成法では伝導型の変換を成し得なかった。

- (iv) O ドープバルク単結晶の電気的特性は、アンドープのそれとあまり大きな相違はなく、室温において、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持ち、抵抗率も $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の値を示した。

- (3) ホトルミネッセンス (PL) によりバルク単結晶の評価を行った。アンドープ単結晶は、結晶育成法にかかわらず、ほとんど PL を示さなかった。一方、O, P, As あるいは Li 等をドーピングした結晶では室温においても PL が観測され、とくに O ドープ ZnTe は強い赤色発光を示した。また P, As あるいは Li 等の浅いアクセプター不純物をドーピングした結晶では、吸収端近傍のエネルギーを持つ緑色 PL が観測された。とくに溶液成長法により育成した ZnTe:Li は、かなり明るい緑色発光を呈することから、この育成法は、非輻射再結合中心の少ない良好な単結晶を育成する方法となり得ることを指摘した。Al や In 等のドナー不純物をドーピングした場合、77 K ではそれぞれ黄色および深赤色の PL 発光を示すが、室温では発光せず、発光材料という観点からみた場合、これらの不純物は ZnTe に対してあまり良好な発光中心となり得ないことがわかった。

- (4) 液相エпитキシャル成長法によって育成した CdTe および ZnTe 成長層は、基板結晶の方位にも種類にも関係なく、すべてエпитキシャル成長していることを X 線解析によって確認した。

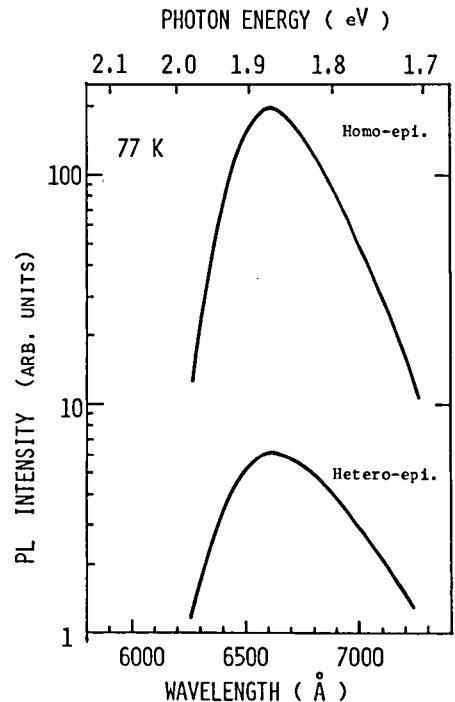


図 3.25 Zn 溶媒によるホモおよびヘテロエピタキシャル ZnTe 成長層の赤色 PL 発光強度の比較

- (5) ヘテロエピタキシャル成長における成長層と基板結晶の界面近傍の結晶状態を、顕微鏡写真、E・M・X・パターンおよび光透過特性から評価した。界面近傍には混晶層の存在が確認されたが、高温成長である程混晶層の組成比は増大し、かつ組成の移り変わりは一様でなくなることが判明した。これは遷移領域において、成長層と基板結晶との格子定数および熱膨張係数のミスマッチによって生ずる歪が高温成長の場合一様に緩和されず、組成比の異なった多結晶状となって緩和されることに起因するものとして説明した。
- (6) エピタキシャル成長層の電気的特性をバルク単結晶のそれと比較検討した。
- (i) In をドーピングして Bi 溶媒から成長させた CdTe : In ヘテロエピタキシャル成長層は n 型伝導を示し、室温における電子濃度および抵抗率はほぼ $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ および $1 \sim 4 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。ホール移動度は CdTe : In バルク単結晶において報告されている値と比較してかなり小さく、Bi と In との不純物補償によりイオン化した不純物濃度が増大することによって、成長層の電子は主として、イオン化不純物散乱に支配されることがわかった。
- (ii) ZnTe のヘテロエピタキシャル成長層の電気的特性は表 3.8 および 3.9 に示したように、使用した溶媒の種類によって異なり、一般に Zn 溶媒を用いた場合の方が Bi 溶媒の場合より、正孔濃度が高く、また抵抗率およびホール移動度が低いことがわかった。また、比較対象試料としたアンドープあるいは Bi ドープ ZnTe バルク単結晶の特性と比較することによって、Bi 溶媒による ZnTe 成長層では Bi が混入し、0.10 eV という比較的深いアクセプター準位を形成することがわかった。他方、Zn 溶媒による成長層は正孔濃度が 10^{17} cm^{-3} の値を示し、比較対象試料より約 1 桁高かった。
- (iii) Bi 溶媒による ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長の場合、基板結晶 ZnSe の電気的特性は図 3.22 に示したように成長過程で大きな影響を受けるが、Zn 雰囲気中での熱処理によって成長前の特性にまで、ほぼ回復することがわかった。
- (7) ホトルミネッセンス (PL) によって、エピタキシャル成長層の評価を行った。一般にヘテロエピタキシャル成長層の PL 発光強度は低く、Zn 溶媒による ZnTe ホモエピタキシャル成長層においては、強い PL 発光が得られた。これらの結果から、ヘテロエピタキシャル成長層の PL 発光強度の低い原因として、① 成長層と基板結晶の格子定数や熱膨張係数のミスマッチによって生ずる格子欠陥が、非輻射再結合中心として作用すること、② 溶媒として使用した Bi が成長層にドーピングされ、これが非輻射再結合中心として作用すること、の二つを挙げて説明した。

文 献

- 1) L. R. Shiozawa and J. M. Jost : Aerospace Research Laboratories, Contract No. AF33-
(615)-2708 Sixth Quarterly Progress Report, 1966, (unpublished).
- 2) 猪口敏夫, 山内 豊, 上本 章 : Sharp Tech. J. **10** (1971) 15.
- 3) M. Aven and B. Segall : Phys. Rev. **130** (1963) 81.
- 4) M. Aven : J. appl. Phys. **38** (1967) 4421.
- 5) B. L. Crowder and W. N. Hammer : Phys. Rev. **150** (1966) 541.
- 6) G. Mandel : Phys. Rev. **134** (1964) A1073.
- 7) A. G. Fischer, J. N. Carides and J. Dresner : Solid State Comm. **2** (1964) 157.
- 8) M. Aven and W. Garwacki : J. Electrochem. Soc. **114** (1967) 1063.
- 9) L. J. van der Pauw : Phillips Res. Rept., **13** (1958) 1.
- 10) 例えば植村泰忠, 菊池 誠 著 : 半導体の理論と応用(上) (裳華房, 1964) p. 165.
- 11) A. R. Hutson : Phys. Rev. **108** (1957) 222.
- 12) H. Fritzche : Phys. Rev. **99** (1955) 406.
- 13) S. Teitler and R. F. Wallis : J. Phys. Chem. Solids **16** (1960) 71.
- 14) S. S. Devlin : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland pub. co., 1967) p. 551.
- 15) N. Hammond, A. Kohn, J. L. Debrun and H. Rodot : J. Phys. Chem. Solids. **34** (1973) 1069.
- 16) T. L. Larsen, C. F. Varotto and D. A. Stevenson : J. appl. Phys. **43** (1972) 172.
- 17) J. L. Merz : J. appl. Phys. **42** (1971) 1463.
- 18) W. L. Roth : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Pub. Co., 1967) p. 117.
- 19) S. Fujita, F. Moriai, S. Arai and T. Sakaguchi : Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) 1841.
- 20) 高瀬弥平 : 京都大学工学修士論文 (1972年3月)
- 21) A. G. Milnes and D. L. Feucht : *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, 1972) p. 8.
- 22) M. B. Panish, I. Hayashi and S. Sumski : Appl. Phys. Letters **16** (1970) 326.
- 23) S. Larach, R. E. Shrader and C. F. Stocker : Phys. Rev. **108** (1957) 587.
- 24) H. Serizawa, O. Eguchi, Y. Tsujimoto and M. Fukai : J. appl. Phys. **41** (1970) 5032.
- 25) M. Aven and E. L. Kreiger : J. appl. Phys. **41** (1970) 1930.
- 26) M. Aven and H. H. Woodbury : Appl. Phys. Letters **1** (1962) 53.
- 27) F. F. Morehead and G. Mandel : Appl. Phys. Letters **5** (1964) 53.
- 28) 荒井晴市 : 京都大学工学修士論文 (1973年3月)
- 29) M. Aven and W. Garwacki : J. appl. Phys. **38** (1967) 2302.

第 4 章 ZnTe 単結晶のルミネッセンス特性

4-1 序

半導体のルミネッセンスに関する研究は最近、結晶育成技術およびルミネッセンスの測定技術の飛躍的進歩、あるいはオプトエレクトロニックデバイス実現のための半導体光物性に関する知見の要請を背景に、精力的に行われてきた。その結果ルミネッセンスに関する諸現象は基本的には理解され説明できるようになった。しかしながら、ルミネッセンスは結晶構造、エネルギー帯構造、不純物の種類あるいは濃度等によって著しい影響をうけ、現象そのものの厳密な解明は容易ではない。Ⅱ-VI 族化合物半導体のルミネッセンスに関する研究は従来 ZnS および CdS を中心に多くの研究者によって研究が重ねられ、これらのルミネッセンス現象は概略解明されてきた。しかし、ZnTe におけるルミネッセンスについては未だ不明な点が多い。(以下便宜上、ルミネッセンスを単に“発光”と呼ぶことがある。) ZnTe においては、O が高効率の赤色発光中心として作用することが知られており、この赤色発光が等電子的トラップに束縛された励起子による発光であることが明らかにされている¹⁾。しかし、この発光強度が熱処理によって受ける影響に関しては、二、三の報告があるだけである^{2,3)}。また、アンドープあるいは浅いアクセプター不純物を故意にドーピングした ZnTe において観測される緑色発光の発光機構は未だ解明されていない。しかしながら、ZnTe を発光材料に応用するという立場からすれば、そのルミネッセンスに関する諸現象を解明する必要がある。

本章では、ZnTe:O の赤色発光の熱処理効果および、アンドープならびに P, As あるいは Li 等をドーピングした ZnTe における吸収端近傍発光 (near band edge emission) の発光機構に関する研究結果について述べる。

4-2 ZnTe における等電子的トラップによる励起子発光

前章で述べたように、ZnTe:O は室温においても、きわめて明るい赤色発光を示す。この発光は、1962 年、R. E. Dietz 等⁴⁾により最初に報告され、その後 J. J. Hopfield 等⁵⁾、J. D. Cuthbert 等⁶⁾さらに J. L. Merz^{1,2)}による理論的、実験的な研究の結果、この発光が Te と置換した O による等電子的トラップに束縛された励起子からの発光であることがわかった。O と Te は周期律表において、同じ VI 族に属しており、互いに同じ電子配置を持つので等電子的 (isoelectronic) な関係にあるという。化合物半導体に構成元素の一つと等電子的関係にある不純物をドーピングすると、通常は、いわゆる固溶体 (混晶, mixed crystal) となる。しかし、母体結晶の成分元素とドーピングした不純物元素との電子親和力が著しく異なる場合には、短距離型の局在ポテンシャルが生じ、そこに電子または正孔が束縛されるため、禁制帯中に準位が形成される[†]。その一例が ZnTe:O であって、O は Te に比し、電子親和力が大きいため、O が Te と置換した

† 半導体結晶において、等電子的関係にある元素が実際に有効な等電子的トラップとして作用し得るかどうかの規準についての理論的な研究が J. C. Phillips⁷⁾や A. Baldereschi 等⁸⁾によってなされている。

場合、短距離型の力で電子が引き寄せられ、その電子による長距離型のクーロン力で正孔が束縛される。この場合、束縛された正孔の波動関数が、水素原子型のアクセプターに束縛された正孔の波動関数と類似しているため、この束縛励起状態を等電子的アクセプターと呼ぶことがある。GaP:N⁶⁾も等電子的アクセプターを形成する。等電子的ドナーの例としては、GaP:Bi⁶⁾やCdS:Te⁹⁾の束縛励起状態が知られている。

このように、等電子的不純物は励起子を束縛する。発光はこの束縛された励起子の再結合によって生ずるが、この発光は、点欠陥に起因する他の型の束縛励起子による発光に比べて効率が高いのが特徴である。たとえば、イオン化したドナー（またはアクセプター）に束縛された励起子発光と、中性ドナー（またはアクセプター）に束縛された励起子発光とを考えると、前者では、励起子の束縛エネルギーがきわめて小さいので、熱解離のために励起子の光学的遷移の確率は小さくなり、後者では、束縛エネルギーは大きくなるが、励起子を構成している電子と正孔以外にドナーに束縛されている電子（または、アクセプターに束縛されている正孔）が存在するため、非輻射的なオージェ過程（Auger process）が発生し易く、輻射発光効率は低下する。これらに対して、等電子的トラップに束縛された励起子による発光の場合、束縛エネルギーが比較的大きいため、励起状態の熱的解離による効率の低下が少なく、また励起子を構成している電子と正孔以外に第3の粒子が存在しないため、オージェ過程の発生する割合がきわめて小さい。¹⁰⁾ このため、等電子的トラップはすぐれた発光中心となり得、現在実用されているGaP赤色あるいは緑色発光ダイオードはほとんどこの等電子的トラップを介しての励起子発光を利用している。このように、等電子的トラップによる束縛励起子発光は、発光効率が高いという点で応用上きわめて興味ある研究対象である。

以下、ZnTe:Oの赤色発光に及ぼす熱処理効果を研究して、赤色発光の高効率化にとって最適な熱処理条件を見出すための研究結果について述べる。

4-3 ZnTeにおける吸収端近傍の発光

ZnTeにおける吸収端近傍の発光に関しては、これまでR. E. Halsted等¹¹⁾ S. Tanimizu等¹²⁾ N. Watanabe等¹³⁾ B. L. Crowder等¹⁴⁾ およびD. I. Kennedy等³⁾による研究がある。

S. Tanimizu等¹²⁾は、ブリッジマンあるいはタンマン法によって融液から育成した単結晶の緑色および赤色ホトルミネッセンス（PL）を20Kで観測し、これらの発光に対する熱処理効果について報告した。それによると、熱処理前の結晶では、2.375 eV(A₁)、2.342 eV(A₂)および2.247 eV(A₃)にそれぞれピークを持つ緑色の吸収端近傍発光が支配的であったが、熱処理後はこれらの緑色発光は抑えられ、新たに2.330 eV(A₂')に新しいピークをもつ弱い発光と1.986 eV(C)にピークをもつ幅広くかつ強い赤色発光帯を観測した。（発光ピークを表す記号は、彼らによる。）またアクセプター不純物としてCuやFeを、ドナー不純物としてInをドーピングして成長させたままの結晶でも、上述の熱処理後のPLと同様な発光スペクトルを観測した。しかしながら彼らの実験では、半導体の吸収端近傍の発光においてしばしば現われるドナー・アクセプター対発光（Donor-Acceptor pair emission：D-Aペア発光と呼ぶ）は観測されなかった。彼らは、これらの研究結果からA₁を中性アクセプターに束縛された束縛励起子発光、A₃を伝導

帯から Zn 空孔アクセプターへの遷移による発光とし、また熱処理によって現われる C を深いドナー状の不純物中心が関与した発光と考え、 A_2' はこのドナー状中心に束縛された励起子発光によるものであると推論している。

N. Watanabe 等¹³⁾ は、15 K から室温に至る温度範囲で、ZnTe の吸収端近傍の PL を研究し、アンドープ ZnTe において 15 K で 2.377 eV に急峻なピークをもち LO ホノンレプリカを伴った束縛励起子発光帯と、これより低エネルギー側の 2.323 eV にピークを持ち、LO ホノンレプリカを伴う発光帯 ($B_n:n$ は放出するホノンの数を表わす。N. Watanabe による。) とを観測した。さらに、P あるいは As をドープした ZnTe 単結晶の PL を観測し、これらの浅いアクセプターを含む ZnTe においては、急峻な束縛励起子発光帯は全く現われず、B 発光帯が支配的なスペクトルを呈することを観測した。また、ZnTe:P においてのみ B 発光帯より高エネルギー側の 2.37 eV に、アンドープ結晶における束縛励起子発光帯よりも幅広く、LO ホノンレプリカを伴わない新しい発光帯を見出し、これを A 発光帯と呼んだ。この A 発光帯の発光強度は、温度上昇とともに異常に変化する。彼らは、以上のような PL 測定の結果、A を伝導帯から P の作る浅いアクセプター準位への遷移と考え、B を D-A ペア発光によるものと推定した。

B. L. Crowder 等¹⁴⁾ は、ZnTe:Li, ZnTe:Al, Li および ZnTe:P における PL を 2 K 以上の温度で測定し、ZnTe:Li および ZnTe:P においてきわめて類似した PL スペクトルを得、N. Watanabe 等が ZnTe:P で観測した A および B に対応する発光帯が存在することを見出したが、低エネルギー側の発光帯すなわち N. Watanabe 等による B を、伝導帯からアクセプター準位への遷移によるとし、高エネルギー側の発光帯は不明であるとして、N. Watanabe 等の発光モデルとは異なるモデルを提案した。

D. I. Kennedy 等³⁾ はアンドープ ZnTe および ZnTe:P の室温近傍の PL を測定したが測定温度が高温であったため、それらの発光機構を解明するに十分な情報を得ていない。

以上のように、ZnTe における吸収端近傍のルミネッセンスの発光機構は、未だ、明確に理解されていない。本章では ZnTe の吸収端近傍発光の発光機構に関する新しいモデルを提案する。

まず、吸収端近傍の発光現象を理解する上で重要な吸収端発光 (edge emission) について説明する。吸収端発光は、通常固体の固有吸収端の近傍に現われる比較的幅広いスペクトルを持った発光である。Ⅱ-V 族化合物やⅢ-V 族化合物等における吸収端発光は、LO ホノンレプリカを伴った独特の形状のスペクトルになるが、これが D-A ペアによる発光によって生ずる場合も多い。図 4.1 に GaP における吸収端発光スペクトルの代表的な例を示す。¹⁵⁾ 吸収端発光のピークより高エネルギー側に微細構造が現われているが、これは D-A ペア発光のエネルギーが、ドナーとアクセプターとの距離 R に依存するためである。すなわち D-A ペアの発光エネルギー $h\nu$ は次式で表わされる。¹⁶⁾

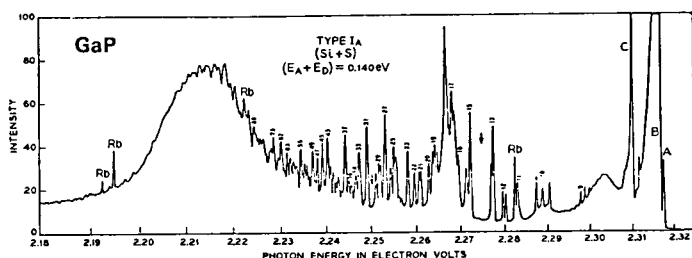


図 4.1 GaP における吸収端発光と D-A ペア発光の例
D. G. Thomas et al. による。¹⁵⁾

$$h\nu(R) = E_g - (E_D + E_A) + \frac{q^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (4.1)$$

ここに E_g は禁制帯幅, E_D , E_A はそれぞれドナーおよびアクセプターのイオン化エネルギーであり, ϵ_r は比誘電率, q は電子の電荷を表わす。

距離 R はドナーとアクセプターが入る格子位置によって決まるので, 不連続な値をとる。したがって, 図 4.1 に示したように, 幅広い発光帯の高エネルギー側にそれぞれの R の値に対応したスペクトル線が観測される。

水素原子型のドナーおよびアクセプターを仮定しドナーおよびアクセプターに束縛された電子と正孔の波動関数の拡がり, 一方より他方の方が十分大きい場合には, D-A ペアによる発光の遷移確率は次式で与えられる。¹⁷⁾

$$W(R) = W_{\max}^{(0)} \exp(-2R/r_B) \quad (4.2)$$

ここに $W_{\max}^{(0)}$ は定数で, r_B は波動関数の拡がり大きい方のキャリアのボーア半径である。

図 4.1 には R が大きく, それぞれのペアからの発光が分離されずに全体として幅広いスペクトルを呈する発光帯が現われているがこれはつぎの理由による。すなわち, R の大きいペアの発光は, (4.2) 式より遷移確率が小さいが, ペア数は R が大きいほど多くなる。発光強度は, 遷移確率と, ペア数との積で決まるので, ある距離 R で発光強度は最大になり, バンド状の発光ピークを示すことになる。(4.1) および (4.2) 式より, D-A ペア発光では, 寿命 (遷移確率の逆数: $1/W(R)$) と発光エネルギーとは, ともに R の関数である。発光減衰時の時間分解スペクトルを観測すると, R が小さい高エネルギー側の発光ほどペアの寿命が短いために, 発光が速く消失するので, 発光帯のピークは時間とともに低エネルギー側に移動して観測される。また励起光強度を大きくすると, R が大きい低エネルギー側の発光は, 寿命が長いので飽和に達するが, R が小さい高エネルギー側の発光は寿命が短いために飽和せず, 増大する。したがって励起光強度の増大とともに発光帯のピークは高エネルギー側へ移動する。

このように, 発光減衰時の時間分解スペクトルの観測により発光ピークの移動, 発光ピークエネルギーの励起強度依存性および, 発光帯の高エネルギー側に生ずる R に対応した多数の発光線などを調べることによって D-A ペア発光と他の種類の遷移による発光とを区別することができる。本研究では, 主として, 発光ピークエネルギーの励起強度依存性を測定して D-A ペア発光に対する判定を行った。

4-4 試料の準備

ZnTe:O 単結晶の赤色発光に及ぼす熱処理効果の実験は, 変型ブリッジマン法によって ZnO を 0.01 wt % ドープして育成した均一で大きな単結晶インゴットから, 適当な大きさに劈開して切り出した結晶を使用して行った。結晶は, 厚さ 0.7 mm に統一し, 5 μ m および 0.3 μ m のアルミナ粉で整形研磨したあと, “E” 液によりエッチし, 水洗を十分行い, アセトンで置換脱水後乾燥させた。つぎに, 酸およびベーキング処理によって清浄にした石英アンブル内に, Zn 粒あるいは Te 塊とともに上述の処理を行った結晶を入れ, 約 5×10^{-5} Torr. 以下の真真空度で封じ切った。図 4.2 に, ZnTe:O の赤色発光強度の Zn 雰囲気

気下における熱処理効果を調べるために採用された熱処理条件および、試料の外観を示す。これらの試料は、すべてそれぞれの条件で熱処理したあと、急冷したものである。このようにして得られた試料をただちに PL 測定に供した。

アンドープまたは浅いアクセプター不純物をドーブした ZnTe 単結晶の吸収端近傍の緑色発光の発光機構に関する研究には、変型ブリッジマンおよび溶液成長法で育成した単結晶試料を使用した。この場合、不純物濃度やアクセプター準位が既知の試料を中心にして、PL を測定した。測定に先立ち、すべての試料は、“E”液または $K_2Cr_2O_7$ と H_2SO_4 の混液で、エッチングを行い、表面層を取り除いた。

4-5 測定方法

ZnTe の PL の測定系は、前章で述べた系と本質的な相違はないが、モノクロメータとして Nikon・P-250 型を使用し、光電子増倍管はドライアイスで冷却した。4.2 K から室温に至る温度範囲での PL 測定を行うため、図 4.3 (a) および (b) に示す液体ヘリウムデューワーを使用した。4.2 K で測定する場合には、試料を試料台に Ag ペイントで取付け、これを液体ヘリウムに直接浸した (a)。この際、液体ヘリウムおよび液体窒素から泡が発生するが、液体ヘリウムの泡は十分小さく、測定結果への影響は小さい。また液体窒素の泡は液体ヘリウムのそれに比べて大きい、あらかじめ液体窒素デューワーを真空ポンプで減圧することによって泡の発生を抑えることができる。

また、図 4.3 (b) の系では、試料を最低 30 K まで冷却し得る。いずれのデューワーを使用した場合も、試料の温度をクロメル-金コバルト熱電対で看視した。PL スペクトルの温度依存性を測定するに際しては、とくに試料温度の制御は行わず、液体ヘリウムがすべて蒸発したあとの温度上昇速度が各温度での PL の測定に要する時間に比べて、十分小さいので、PL 測定の前後の温度におけるスペクトルに大きな変化はないものとして測定した。77 K から室温までの PL スペクトル測定には、液体ヘリウムデューワーのほか、前章図 3.8 に示した液体窒素デューワーも使用した。この際、試料の温度はクロメル-アルメル熱電対により看視し、温度調節は行なわず、上述した液体ヘリウムデューワーの場合と同様、デューワー内の温度の自然上昇中に PL スペクトルを測定した。

他方、ZnTe:O の赤色 PL 発光測定はすべて室温において行った。上述の PL 測定は試料表面に励起

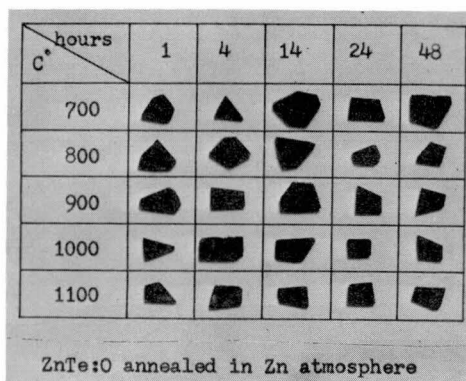


図 4.2 ZnTe:O 単結晶の熱処理条件と試料の外観

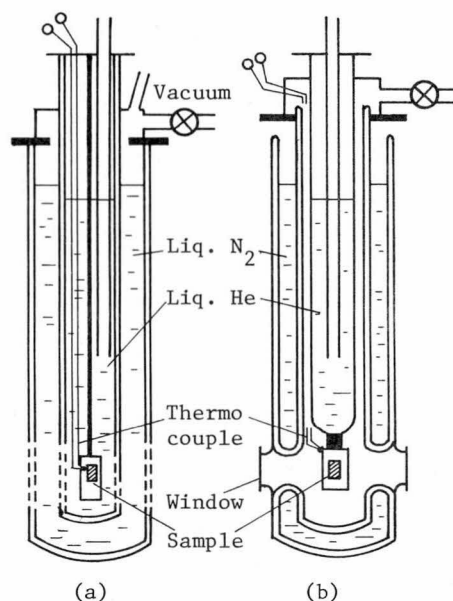


図 4.3 光学測定用液体ヘリウムデューワー

光を照射して、その面からの PL を観測する“反射型”の PL 測定であるのに対して、ZnTe:O の赤色 PL 発光強度の測定には、図 4.4 に示すように試料に垂直に励起光を照射して生ずる PL を、後方の光電子増倍管に導く、いわゆる“透過型” PL 測定法を採用した。これは、熱処理条件の相違による PL 発光強度の相対的比較を可能とするためである。しかし、発光強度ではなく、スペクトルを問題とするときは、“反射型”の測定を行った。

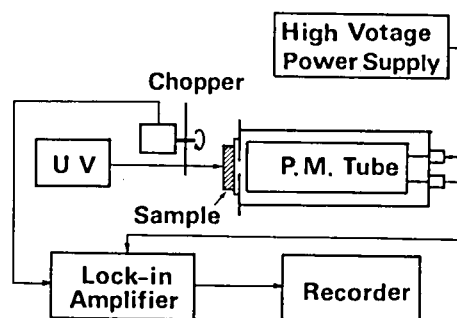


図 4.4 「透過型」 PL 測定系

4-6 ZnTe:O における赤色発光の熱処理効果

4-6-1 赤色発光スペクトル特性

変型ブリッジマン法で育成した ZnTe:O は Zn 雰囲気中で熱処理すると室温で 1.80 eV にピークを持つ強い赤色発光を呈するようになるが、これをさらに Te 雰囲気中で熱処理すると、赤色発光強度は相対的に減少し、吸収端近傍に緑色発光帯が現われる。逆に、最初に Te 雰囲気中で熱処理し、続いて、Zn 雰囲気中で熱処理すると、緑色発光強度は小さくなり、圧倒的に強い赤色発光が観測される。したがって、これらのスペクトルの変化は、熱処理の際の外因的な原因に依るものではないことがわかる。この赤色発光のスペクトルは、アンドープ ZnTe に O をイオン注入して得られた結晶におけるもの^{1,2)}と一致するので、O が関与した発光であると考えられる。図 4.5 は ZnTe:O を Zn 雰囲気中で熱処理した結晶の 30K における PL スペクトルであって、R.E. Dietz 等が 20K で観測した ZnTe:O の PL スペクトルときわめてよい一致を示しており、この発光が ZnTe の Te と置換した O による等電子的トラップに束縛された励起子発光であることがわかった。30K でのスペクトルには、微細構造が現われているが、これらは、等電子的トラップに束縛された電子が、トラップのまわりに局在化しているため、ホノンとの相互作用が強く、ホノンが関与した発光が強くなるためである。¹⁸⁾

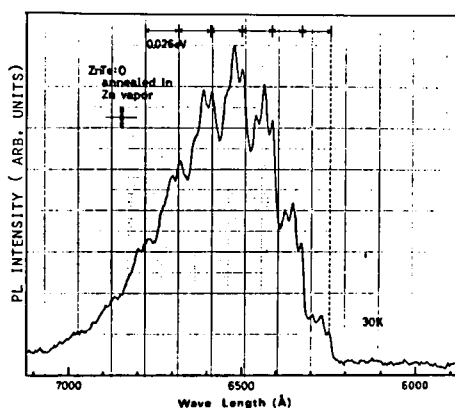


図 4.5 30K における ZnTe:O の PL スペクトル

1.985 eV (6247 Å) のピークは、ゼロホノン線 (zero-phonon emission line) で、これより長波長側に 26 meV の間隔で LO ホノンの放出を伴う発光が観測される。さらに、LO ホノン線以外に、2 種類の発光線が見られるが、これらはブリルアンゾーン端 (zone edge) での TA ホノン (transverse acoustic phonon) と LA ホノン (longitudinal acoustic phonon) とによるホノン線と考えると、エネルギー的に説明できる。この場合、ゾーン端のホノン (TA および LA) との相互作用が生ずるのは、等電子的トラップに束縛された電子が、実空間で著しく局在化しているため、k 空間では大きな揺らぎを持つからである。この図で、TO ホノンの放出による発光線が現われていないのは、LO と TO ホノンの $k=0$ でのエネルギー差が小さいため TO ホノン線が LO ホ

ノン線の裾に吸収されるためと思われる。

以上のべて来たように、Zn 雰囲気中での熱処理は ZnTe : O の赤色発光の活性化に重要な役割を果たす。そこで、この赤色発光の強度が、熱処理条件によってどのように変化するかを調べた。この際、試料の厚さを一定にし、“透過型” PL 測定法によって各試料の発光強度を比較した。図 4.6 は、図 4.2 に示した各試料の赤色発光の相対強度を表わしたものであり、円の面積が強度に対応している。これより、O が ZnTe 単結晶中の Te と置換して、等電子的トラップとして有効に作用するためには、800℃ 以上での熱処理が必要であることがわかる。また、800℃ または 900℃ では 24 時間以上の処理が必要であるが、1100℃ では 1 時間の処理で O が等電子的トラップとして十分活性化することがわかる。このように、本実験の範囲内では、熱処理が高温であるほど O の活性化にとって有利であることがわかった。

熱処理後、強い赤色発光を呈する結晶は熱処理前に比して、より暗い赤褐色となる。この原因を調べるため

数種の厚さの等しい試料を選び、

光の透過特性を測定した。結果を

図 4.7 に示す。ZnTe : O の成長させたままの試料、および Zn 雰

囲気中で熱処理した試料は、約 2

eV 付近において吸収が生じてい

るが、アンドープ ZnTe および Te

雰囲気中で熱処理した ZnTe : O

はそのような吸収を生じない。後

者の場合、ほとんど赤色発光がみ

られないのに対して、前者の場合、

とくに Zn 雰

囲気中で熱処理したものは強い赤色発光を呈する。このように O の等電子的トラップによる

発光と上述した吸収とは、明確な対応関係があり、この吸収は等電子的トラップが関与したものと考えら

れる。この等電子的トラップによる吸収と発光が、ホノンとの相互作用が強く、ゼロホノン線よりも、ホ

ノンの放出を伴うホノン線の方が強くなるため、吸収と発光の波長はゼロホノン線を軸とした鏡像関係になっ

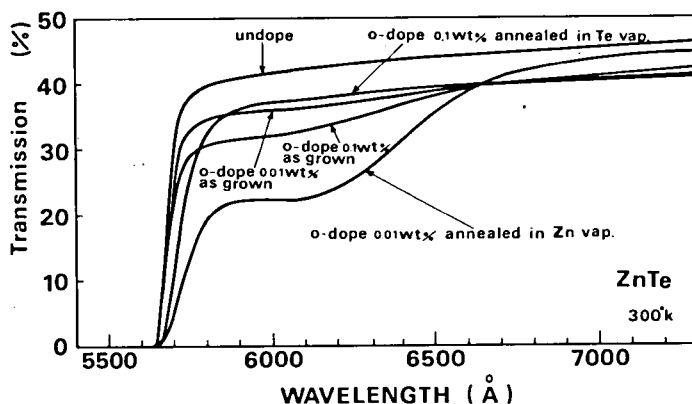


図 4.7 ZnTe : O の光透過特性に関する熱処理条件による相異

とくに Zn 雰囲気中で熱処理したものは強い赤色発光を呈する。このように O の等電子的トラップによる発光と上述した吸収とは、明確な対応関係があり、この吸収は等電子的トラップが関与したものと考えられる。この等電子的トラップによる吸収と発光が、ホノンとの相互作用が強く、ゼロホノン線よりも、ホノンの放出を伴うホノン線の方が強くなるため、吸収と発光の波長はゼロホノン線を軸とした鏡像関係になっている⁴⁾。

表 4.1 は、図 4.2 に示した各試料の室温における電気的特性を示したものである。比較のため、成長させたままの ZnTe : O 試料の電気的特性も示した。Zn 雰囲気中で熱処理すると、処理前に比して、正孔濃度が約 1 桁程度上昇するが、処理条件の相異による電気的特性の著しい相異は見出せない。しかし、赤色発

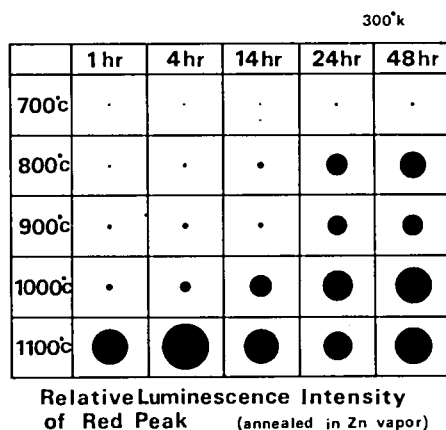


図 4.6 ZnTe : O の赤色 PL に関する相対的発光強度の熱処理条件による比較

光強度は著しく相異なる。したがって、Oが有効な赤色発光中心になるか否かにかかわらず、等電子的不純物であるOはZnTeの電気的特性に著しい影響を与えないと考え得るが、この点に関してはより詳細なデータを待って議論すべきであろう。

4-6-2 赤色発光の熱処理効果に関する考察

ZnTe:Oにおける赤色発光がOによる等電子的トラップに束縛された励起子発光であることを考えると、この赤色発光の発光効率は、結晶中にドーブされたO濃度に依存するというよりもむしろ、Oによる等電子的トラップ濃度に支配されるものと考えられる。いま、0.01wt%のZnOをドーブして変型ブリッジマン法で育成した結晶において、ドーブしたZnOがすべて

有効にZnTeに溶解したと仮定すると、結晶中のO濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となる。実際には、この育成法では過剰のTeの偏析部が存在するので、結晶中のO濃度は、この値より低いものと思われるが、本研究では 10^{18}cm^{-3} オーダのOが結晶中に存在するものと仮定する。[†]

J.L.Merz等²⁾およびD.I.Kennedy等³⁾は、ZnTe:Oにおける赤色発光強度が、結晶の冷却過程に依存し、急冷(quenching)した結晶ほど赤色発光強度が増大すること、ならびに、急冷した結晶の表面近傍における赤色発光強度が結晶の内部より強いことを見出した。本研究においても急冷した結晶と徐冷した結晶の赤色発光強度は、前者の方が強いことを確認した。¹⁹⁾

熱処理の雰囲気や温度の相異によって、結晶中のO濃度は大きく変化しないものとする。この場合、赤色発光強度の熱処理条件に対する依存性は、Zn空孔(V_{Zn})とOとが、複合欠陥(以後 $V_{\text{Zn}}\text{-O}$ ペアと呼ぶ)を形成し、これが非輻射再結合中心として作用すると仮定すれば、定性的に説明し得る。すなわち、いまTe格子位置に置換したOのたとえば最近接位置に V_{Zn} が存在すると、この生来のアクセプター不純物の作るポテンシャルによって等電子的トラップのポテンシャルが変形される。このためにこのトラップに束縛された電子が正孔と励起子を構成して輻射再結合するまで(励起子の寿命)に、電子はより安定な V_{Zn} に捕えられる割合が増大する。したがって、 $V_{\text{Zn}}\text{-O}$ ペアは非輻射的な中心となり、これを解離するのに必要なエネルギーを結晶に与えぬ限りOは等電子的トラップを形成し得ず赤色発光を活性化することはできない。Te雰囲気中800°Cで熱処理した結晶においては、前章図3.2から求まる V_{Zn} は、約 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

表 4.1 ZnTe:Oの300 Kにおける電気的特性の熱処理による変化

ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnTe:O AT 300K

Hole concentration : cm^{-3} Resistivity : $\Omega \cdot \text{cm}$ Hole Hall Mobility : $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.}$			
As-grown		2.0×10^{15} 25 125	
°C	700	900	1100
hr			
1	7.82×10^{16}	1.22×10^{16}	8.05×10^{15}
	0.46	5.0	10.2
	173	103	76.1
14	3.70×10^{16}	1.21×10^{16}	1.50×10^{16}
	1.85	5.55	6.0
	91.5	93.1	70.0
48	1.06×10^{16}	2.56×10^{16}	2.10×10^{16}
	7.18	2.78	4.5
	81.8	87.8	70.0

[†] D.I.Kennedy等は、気相成長法により、不活性ガスに5%の O_2 を混入した雰囲気中でZnTe:Oを育成し、質量分析結果からその結晶中のO濃度は、 10^{18}cm^{-3} 以上であることを報告している。³⁾

となり、O 濃度と同程度となる。したがって、熱処理により $V_{Zn}-O$ ペアを解離するに十分なエネルギーを結晶に与えても、 $V_{Zn}-O$ ペアを形成する割合が多くなるため、赤色発光強度は増大しない。一方、Zn 雰囲気中で熱処理した結晶では、 V_{Zn} 濃度は Te 雰囲気中で熱処理したものに比べて低いが、 $V_{Zn}-O$ ペアを解離して、Te 位置に置換し得るに要するエネルギーを与えぬ限り、赤色発光は活性化しない。700°C で熱処理したものの赤色発光強度が低いのは、このことに対応しているものと考えられる。したがって、赤色発光の活性化に要する最低の熱処理温度は、800°C 程度と推定できる。図 3.2 からわかるように、Zn 雰囲気であっても、熱処理温度とともに V_{Zn} は増大するが、1100°C においても V_{Zn} は約 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ である。さらに、高温での熱処理は Te 空孔 (V_{Te}) の増大をもたらし、 $V_{Zn}-O$ ペアが解離して生ずる自由な O の Te 位置を占める割合が増して、赤色発光を増大させる。

さて、この赤色発光強度が結晶の冷却過程によって異なるという事実から、Te 位置に O が置換した状態は準安定状態であり、 $V_{Zn}-O$ ペアを形成している状態の方がエネルギーが低いと考えることができる。すなわち、 $V_{Zn}-O$ ペアを解離するに要するエネルギー、すなわち 800°C 以上で $ZnTe:O$ を熱処理し、熱平衡状態に達した時点から冷却する場合を考える。いま、熱処理温度を 1000°C にとると、この温度では O が準安定状態に存在する割合は大きい。この状態から結晶を冷却し、800°C に達するまでの間に、O は準安定状態から、ある時間 t_r を経て、エネルギー状態のより低い $V_{Zn}-O$ ペアを形成しようとする。1000°C から 800°C に達するまでの時間を t_c とすると、結晶を急冷して、 $t_c < t_r$ が満足される場合には、O は $V_{Zn}-O$ ペアを形成することなく、Te 位置を占めた状態で凍結されるが、 $t_c > t_r$ の場合には、O が Te 位置から離脱し $V_{Zn}-O$ ペアを形成する割合が増大して、赤色発光強度は、それだけ減少することになる。

以上述べてきた $ZnTe:O$ 赤色発光に関する考察は、基本的に $V_{Zn}-O$ ペアが非輻射発光中心として作用すること、および、O が Te 位置に置換した状態が準安定状態であるという仮定に基づいているが今後、この赤色発光の発光効率をさらに向上させるためには、上述した点を実験的に明らかにして行く必要がある。

4-7 ZnTe における吸収端近傍発光の発光機構

4-7-1 アンドープ ZnTe の発光機構

① 測定結果

成長させたままの アンドープ ZnTe の室温における PL 発光強度はすでに述べたように著しく弱い。しかし、低温ではその強度は大きくなり、図 4.8 (a) および (b) に示した発光スペクトルを呈した。ここに試料 ZnTe の正孔濃度は、室温で約 $4.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ である。この試料を U1 と名付ける。図 4.8

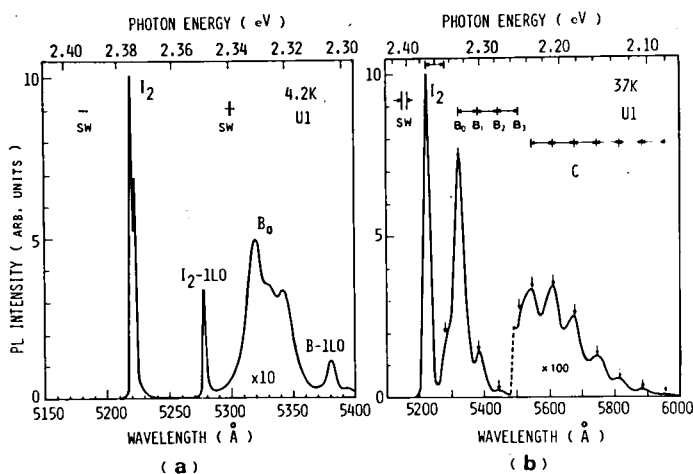


図 4.8 アンドープ単結晶 U1 の (a): 4.2 K, (b): 37 K における PL スペクトル

(b)に示す 37 Kでの U1 の発光スペクトルは 5222\AA (2.374 eV) に急峻な発光線 (I_2) が現われ、この線より長波長側にやや幅広い発光帯(B)が 5322\AA (2.329 eV) にピークをもち、LO ホノンレプリカを伴っている。さらに長波長側には多数の LO ホノンレプリカを伴った発光帯(C)が存在するが、この強度は著しく弱く、ゼロホノン線の位置は明らかではない。図 4.8(a)の 4.2 Kにおける発光スペクトルをみると、37 Kでの I_2 が 5220\AA (2.376 eV) に現われる。そして、 5278\AA (2.350 eV) に I_2 のホノンレプリカが現われ、 5318\AA (2.331 eV) に 37 Kでの B に相当する発光帯が生ずる。B の長波長側に微細構造が現われているが、これはホノン線ではなく、その源は不明である。これらの吸収端近傍の発光スペクトルの温度依存性を図 4.9 に示す。ただし、各温度におけるスペクトルは、すべて最大値で規格化されている。この図で、約 50 K を境にして、それより低温で観測される最も短波長の発光と、より高温における短波長側の発光とは、その半値幅から考えて、性格の異なるものと思われる。77 K では、基本的には 2 つの発光機構の異なった (図中の A と B) 発光帯が、ほぼ等しい強度で現われ、それより温度が上昇するにしたがい、A が卓越し、250

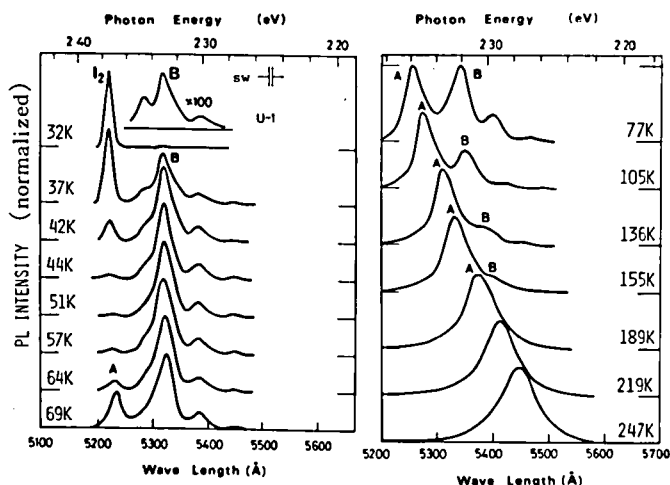


図 4.9 アンドープ単結晶 U1 における PL スペクトルの温度依存性

K 付近では A 発光帯のみとなる。図 4.10 は、発光ピークエネルギーの温度依存性を示したものである。つぎに、37 K におけるこれらの発光帯の励起強度依存性を観測したところ、図 4.11 に示すように、B 発光帯は励起強度の減少とともに、そのピーク波長が、長波長側に移動するのに対して、 I_2 発光のピークはまったく変化せず、発光強度が励起光強度の減少とともに著しく低減するだけである。このことは、B 発光帯が D-A ペアによる発光によって生ずることを示している。多数の LO ホノンレプリカを伴った、C 発光帯については、その発光強度が著しく弱いため、用いた測定系によっては励起強度依存性を求めることはできなかったが、J. Gu 等は、ZnTe MIS (metal-insulator-semiconductor) 構造ダイオードにおいて、77 K で C 発光帯と同じような位置に同様なホノンレプリカを伴う EL スペクトルを観測し、電流の

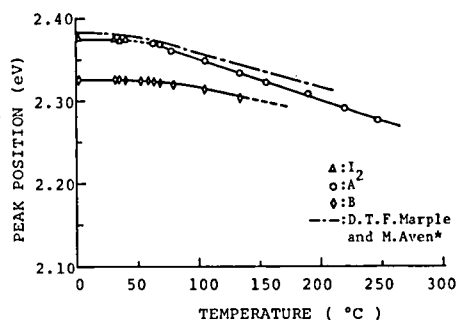


図 4.10 アンドープ単結晶 U1 の発光ピークエネルギーの温度依存性。一点鎖線は、D. T. F. Marple 等による吸収測定から得られた励起子の基底状態を表す。²⁰⁾

増大とともに、スペクトルが全体として短波長側に移動することを見出し、その発光帯がD-Aペア発光によるものとした。²¹⁾ スペクトルの類似性から考えて、本研究の場合もC発光帯はD-Aペア発光によるものと推定される。

② 発光機構に関する考察

以上の I_2 , A, BおよびC発光帯は、いかなる中心が関与したものであるかを考察する。Aはその発光エネルギーがBより大きく、また禁制帯幅より小さいため伝導帯からアクセプターへの遷移あるいはドナーから価電子帯への遷移によるものと考えることができる。いまアクセプターとしてZn空孔の第1準位($E_A = 0.057$ eV)を考え、伝導帯の電子とアクセプターに束縛された正孔との再結合によってAが生ずると仮定すると、77 Kでは、 $h\nu = E_g + \frac{1}{2} kT - E_A \cong 2.32$ eVの発光ピークエネルギーを持つことになる。しかしながらこの温度で観測されたAピークエネルギーは2.359 eVであるので、伝導帯からアクセプターへの遷移によって、Aが生ずるとは

考え難い。他方、77 KにおけるAピークエネルギーから逆にドナー準位を評価すると、 $E_D = E_g + \frac{1}{2} kT - h\nu = 0.018$ eVとなる。いま、水素原子類似のドナを仮定してZnTeにおける電子の有効質量から近似されるドナー準位は、 $E_D = 13.6 (m_e^* / \epsilon_s^2)$ で与えられ、これに $\epsilon_s = 10.1$, $m_e^* = 0.09 m$ ²³⁾あるいは $0.17 m$ ²⁴⁾を代入すると、 $E_D = 0.012 \sim 0.022$ eVが得られる。この値と上述のA発光ピークエネルギーから求めた0.018 eVとはほぼ一致しており、ZnTeにおける未知のドナー準位として $E_D = 0.018$ eVを採用することは妥当であり、Aはドナーから価電子帯への遷移によって生ずるものと考えられる。

D-Aペア発光と考えられるBに関与するドナーとして、上述した $E_D = 0.018$ eVのドナーを仮定し、またアクセプターとして $E_A = 0.057$ eVのZn空孔第1準位をとると、77 Kの5344 Å (2.32 eV)の発光ピークエネルギーから求まるクーロン項は0.025 eVとなる。(4.1)式において、 E_g のみが温度によって変化すると考えると、4.2 Kにおける $E_g = 2.391$ eVとして¹²⁾ 予想される発光ピークエネルギーは、 $h\nu \cong 2.34$ eV (約5300 Å)となる。この値は、4.2 Kで観測されたBピークエネルギー、2.331 eVと比較してやや高い。この原因は現段階では明らかでない。

つぎに、50 K以下の温度範囲で生ずる I_2 について考える。 I_2 の4.2 Kにおける発光帯の半値幅は、約0.4 meVであり、このときの kT (0.36 meV)に比較してやや大きい。測定精度限界を考慮すると、 I_2 の半値幅は4.2 Kでの kT より小さくなるものと考えられ、したがって何らかの不純物に束縛された励起子発光と考えられる。4.2 Kにおける E_g は2.391 eVで、 I_2 の発光ピークエネルギー 2.376 eVとの差

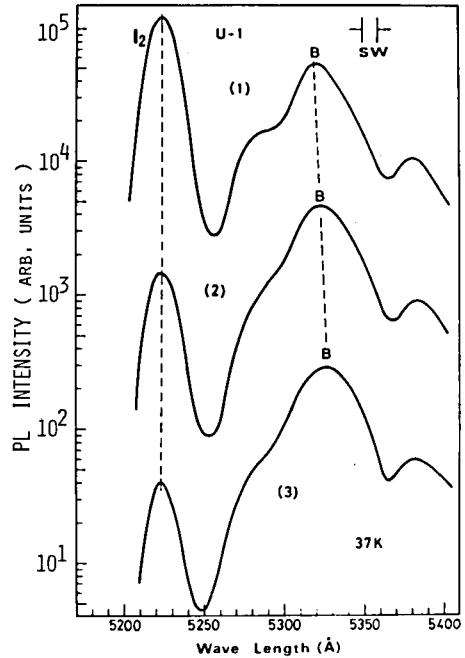


図 4.11 アンドープ単結晶U1の37 KにおけるPLスペクトルの励起光強度依存性。(1):フィルターなし、(2):10%, (3):1% 透過ニュートラルフィルター使用。

は 0.015 eV である。ZnTe における励起子結合エネルギーは 0.010 eV と報告されており,²⁴⁾ ここで得た励起子発光は自由励起子によるものではない。このことは、図 4.12 に示した ZnTe 気相エピタキシャル成長による結晶の 4.2 K での発光スペクトルによって確認されている。²⁵⁾ この場合自由励起子発光は、5206 Å (2.381 eV) に現われ、 E_g との差が 0.010 eV となつて、報告されている励起子結合エネルギーと一致する。したがって

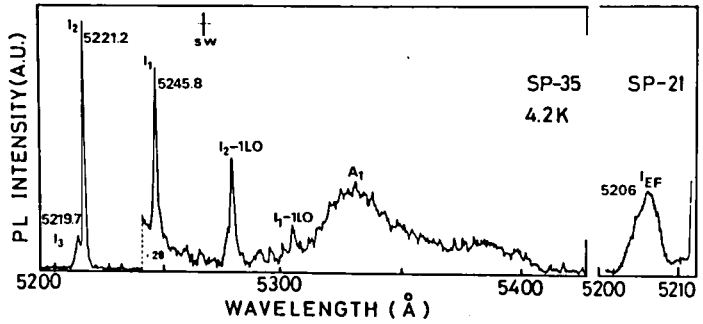


図 4.12 気相エピタキシャル成長によって育成したアンドープ ZnTe 成長層の 4.2 K における PL スペクトル。²⁵⁾
 I_1 : 中性アクセプターに束縛された励起子発光
 I_2 : 中性ドナーに束縛された励起子発光
 I_3 : イオン化ドナーに束縛された励起子発光
 I_{EF} : 自由励起子発光

I_2 は束縛励起子発光である。励起子が不純物に束縛される場合束縛されるエネルギーは、電子と正孔との有効質量比 m_e^*/m_h^* の関数となる。²⁶⁾ II-VI 族化合物半導体では m_e^*/m_h^* は、約 0.25 である。このとき励起子は、中性のドナーあるいはアクセプターおよびイオン化したドナーには束縛される。この場合、中性ドナーまたは中性アクセプターへの束縛エネルギーはそれぞれ $0.16 E_D$ ¹⁰⁾ または $0.10 E_A$ ¹¹⁾ となる。上述した ZnTe 気相エピタキシャル成長層の束縛励起子発光線と、CdS や ZnSe 等他の II-VI 族化合物における束縛励起子発光線との対応関係から、^{27, 28)} U1 における I_2 を中性ドナーに束縛された励起子発光と考え、 $E_D = 0.018$ eV のイオン化エネルギーを持つドナーを仮定すれば、励起子の結合エネルギーと束縛エネルギーとの和は 0.013 eV となり、上述した 4.2 K での E_g と I_2 のピークエネルギーの差 0.015 eV とほぼ一致する。したがって、 I_2 は中性ドナーに束縛された励起子発光と考え得る。

C 発光帯は、多くの LO ホノンレプリカを伴った特徴ある発光帯で、D-A ペアによる発光と考えられるが、C に関与するドナーの準位が上述の 0.018 eV であると仮定すると、ゼロホノン線の発光エネルギーから予想されるアクセプター準位はかなり深く、0.10 eV 以上になる。アンドープ ZnTe において考え得るこのような深いアクセプター準位としては、Zn 空孔の第 2 準位があるが、この第 2 準位のイオン化エネルギーは Cu ドープ ZnTe のそれとほぼ一致する。²⁹⁾ Zn 空孔、Cu のどちらの中心が C 発光帯の原因になっているかは現段階では不明である。

さて、図 4.9 の温度依存性を考える。励起光によって熱平衡状態における、より過剰に生成された電子-正孔対は、何らかの経路で再結合し、熱平衡におけるキャリア濃度に戻る。4.2 K 付近の極低温では、過剰の電子-正孔対の大多数は、励起子発光によって消滅する。温度が上昇するにつれて、励起子の熱解離の割合が増大するため、その発光強度は著しく減少し、過剰の電子-正孔対は B の D-A ペア発光によって消滅する。50 K 以上になると、熱平衡状態における価電子帯の正孔の存在確率が増大するため、A ピークの発光がしだいに増大し、B の発光強度が相対的に小さくなって、250 K 付近ではほとんど A のみが卓越するようになる。³⁰⁾

以上の結果から導いた新しい発光機構に関するモデルを、図4.13に示す。ここに、Aは未知のドナーから価電子帯への遷移、BはZn空孔の第1準位が関与したD-Aペア発光であり、Cは未知のアクセプターが関与したD-Aペアによる発光である。この場合、すべての発光帯において共通のドナー（ $E_D = 0.018\text{ eV}$ ）を仮定した。低温での I_2 は中性ドナーに束縛された励起子発光によると考えたが、これはS. Tanimizu等¹²⁾の報告した発光機構（中性アクセプターに束縛された励起子発光）とは異なる。

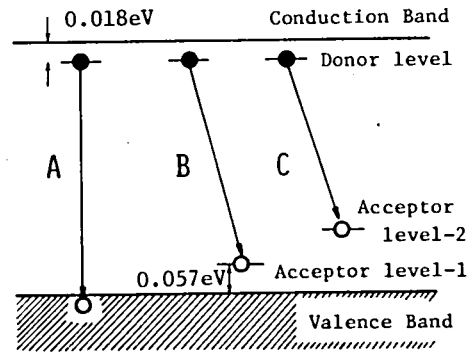


図4.13 アンドープZnTeにおける発光機構のモデル

4-7-2 浅いアクセプター不純物をドーブしたZnTeの発光機構

① ドープした不純物と発光スペクトルとの関係

図4.14にドーブした不純物の種類による、77 Kにおける発光スペクトルの変化を示す。比較のためアンドープZnTeにおける発光スペクトルも示しておく。この場合ZnTe:P, ZnTe:Li および ZnTe:As におけるアクセプター濃度 N_A は大体 10^{18} cm^{-3} である。図からわかるように、発光スペクトルは、不純物の種類にあまり依存せず、すべて同じような構造を持っている。アンドープZnTeの発光スペクトルの場合と同様に、短波長側の発光帯をA、それより長波長側の発光帯をBと名付けると、AおよびBは異なる機構による発光であり、Bは通常LOホノンレプリカを伴う。Aピークの位置は、不純物の種類にほとんど依存せず、77 Kで $5256\sim 5260\text{ \AA}$ ($2.359\sim 2.356\text{ eV}$)にあるのに対して、B発光ピークはZnTe:Asにおいて他の場合より長波長側に存在し、不純物の種類によって変化する。4.2 Kにおいては、アンドープZnTeで見られた急峻な束縛励起子発光線は、

N_A が比較的低い結晶以外は顕著には現われない。図4.15は、ZnTe:Liについて観測した結果を示す。図中、 5223 \AA (2.374 eV)にある急峻な発光線 L_2 は、ピーク波長におけるU1との類似性によって、中性ドナーに束縛された励起子発光によるものと思われる。この L_2 の長波長側にある幅広い発光帯のさらに長波長側の発光帯が77 KにおけるAに相当した発光帯であると考え得る。

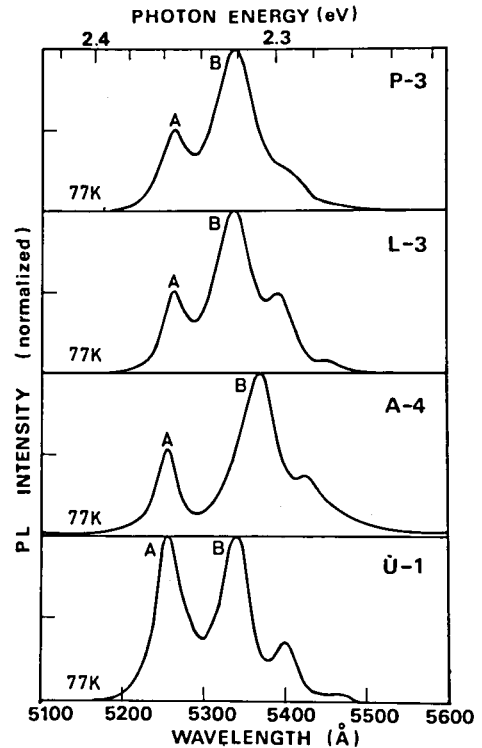


図4.14 77 KにおけるPLスペクトルのドーブした不純物の種類による比較

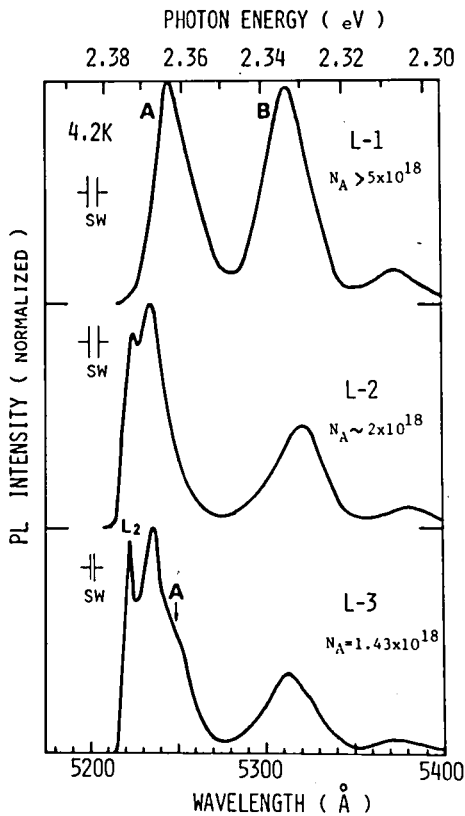


図 4.15 ZnTe:Li の 4.2 K における PL スペクトル

② アクセプター濃度と発光スペクトルとの関係

N_A の異なる ZnTe:As の 4.2 K における発光スペクトルを図 4.16 に示す。この場合の特徴は N_A の増大とともに B 発光帯のピーク位置が短波長側に移動し、同時に半値幅が増加していることである。この現象は B が D-A ペア発光によるものであることの間接的な証拠の一つとなるものである。一方 77 K では、4.2 K におけるほど顕著ではないが、図 4.17 に示すように、 N_A が高いほど B 発光帯の半値幅が増大する傾向がある。また ZnTe:P および ZnTe:Li の場合には A および B の相対強度に明らかな相関がある。図 4.18 および 4.19 は、77 K での ZnTe:P および ZnTe:Li (溶液成長法による結晶) における A と B の相対的発光強度と不純物濃度または正孔濃度との関係であり、 N_A の増加とともに相対的に B 強度が増大することを示している。とくに、ほとんど縮退していると考えられる ZnTe:P では A と B が分離せずに、一つの幅広いバンド状となっている。4.2 K においても、ZnTe:P および

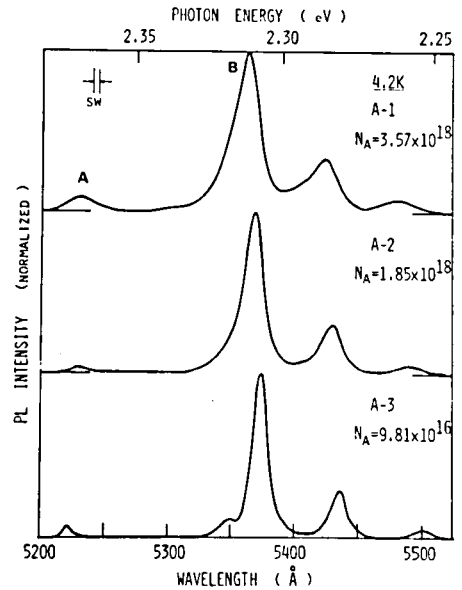


図 4.16 ZnTe:As の 4.2 K における PL スペクトルのアクセプター濃度 N_A による変化

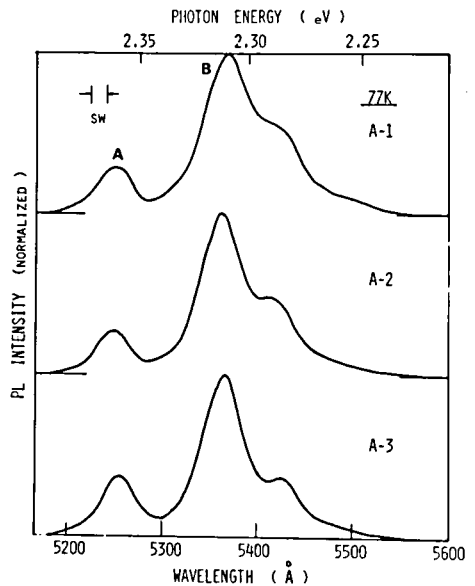


図 4.17 ZnTe:As の 77 K における PL スペクトルのアクセプター濃度 N_A による変化

ZnTe:Li の B 発光ピークは N_A の増大とともに短波長側へ移動するという傾向がみられた。

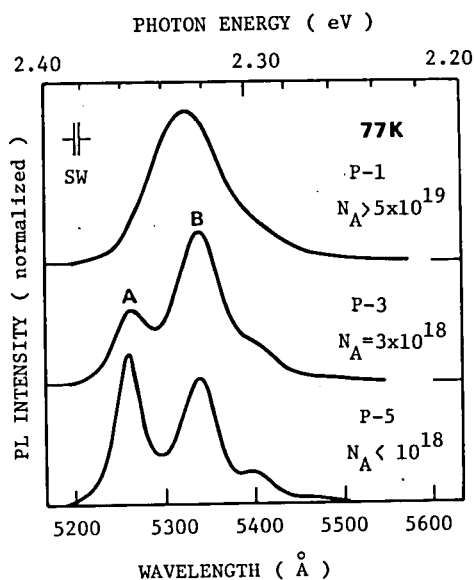


図 4.18 ZnTe:P の 77 K における PL スペクトルのアクセプター濃度 N_A による変化

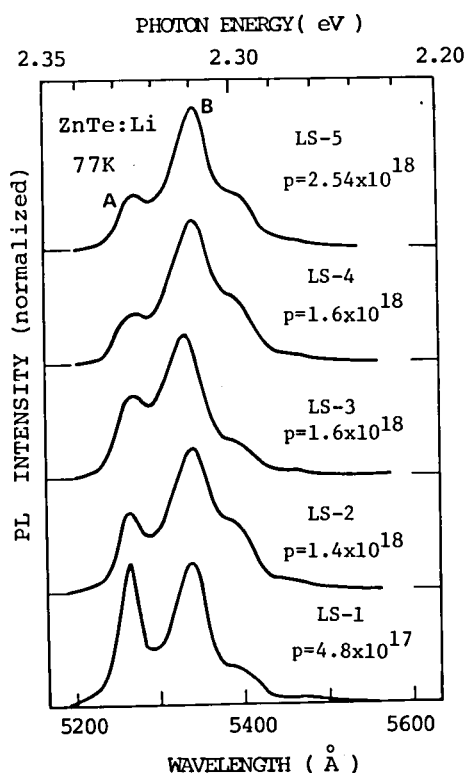


図 4.19 ZnTe:Li の 77 K における PL スペクトルの正孔濃度による変化

③ 発光スペクトルの温度依存性

それぞれ P, As または Li をドーピングした ZnTe 結晶における発光スペクトルを測定した結果、大体において不純物の種類に関係なく同じような温度依存性が得られた。図 4.20 に ZnTe:P の特性を示す。B ピーク強度が温度上昇とともに単調に減少して行くのに対して、A ピーク強度は温度上昇とともに増大し、100 K 付近で最大となり以後単調に減少する。B は 200 K 付近でほとんど消失し、室温付近では A が支配的になる。図 4.21 (a) および (b) はそれぞれ ZnTe:P および ZnTe:As の A ピーク強度の温度依存性を示したもので、A ピーク強度が最大となる温度は、ZnTe:P よりも ZnTe:As の方が高いことがわかる。また ZnTe:As では約 60 K で、その強度は極小を示す。

④ 発光スペクトルの励起強度依存性

前述したように、アンダードーピング ZnTe における B は 37 K においてそのピーク位置が励起強度の増大とともに短波長側へ移動したのに対して、浅いアクセプター不純物をドーピングした結晶においては、4.2 K と 77 K との間で、B 発光ピークエネルギーの励起強度依存性は見出せなかった。②で述べたように、B が D-A ペア発光によるものであると考えると、そのピークエネルギーの励起強度依存性が存在するはずである。これらの浅いアクセプター不純物をドーピングした結晶においては、D-A ペアの絶対数が増大するが、[†]測定に

[†] 第 3 章で述べたように、ZnTe の電気的特性の測定結果から、 N_A が増大すれば N_D も増大することがわかっている。

使用した励起光の強度が飽和現象を生じさせるには不十分であったと考え、Bピークエネルギーの励起強度依存性が現われなかったことが説明できる。したがって、不純物濃度が高い結晶における励起強度依存性は励起強度が十分に高い系で測定する必要がある。

⑤ A 発光帯の短波長側のスペクトル

図 4.14 に示した 77 K における種々の試料の発光スペクトルの類似性から、A 発光帯がドナーから価電子帯への遷移によるものであることを推定できる。このような場合、その発光ピークより短波長側すなわち高エネルギー側のスペクトルのすそは、価電子帯の自由正孔のエネルギー分布を反映する。

したがって、このエネルギー分布がボルツマン統計にしたがうとすれば、発光強度対エネルギーを片対数表示すると、 $-1/kT$ (k はボルツマン定数) の傾きを持った直線になるはずである。図 4.22 は、ZnTe:Li の発光強度とエネルギーとの関係を示したものであり、77 および 290 K とともに、傾斜 $-1/kT$ の直線になっている。このことは、浅いアクセプター不純物をドーピングした結晶に現われる短波長側の発光帯 A は、ドナーに束縛された電子と価電子帯の自由正孔との輻射再結合によるものであるという一つの証拠を与える。4.2 K では A 発光帯の短波長側に通常束縛励起子発光線が現われるため、図 4.22 のような関係を求めることはできなかった。

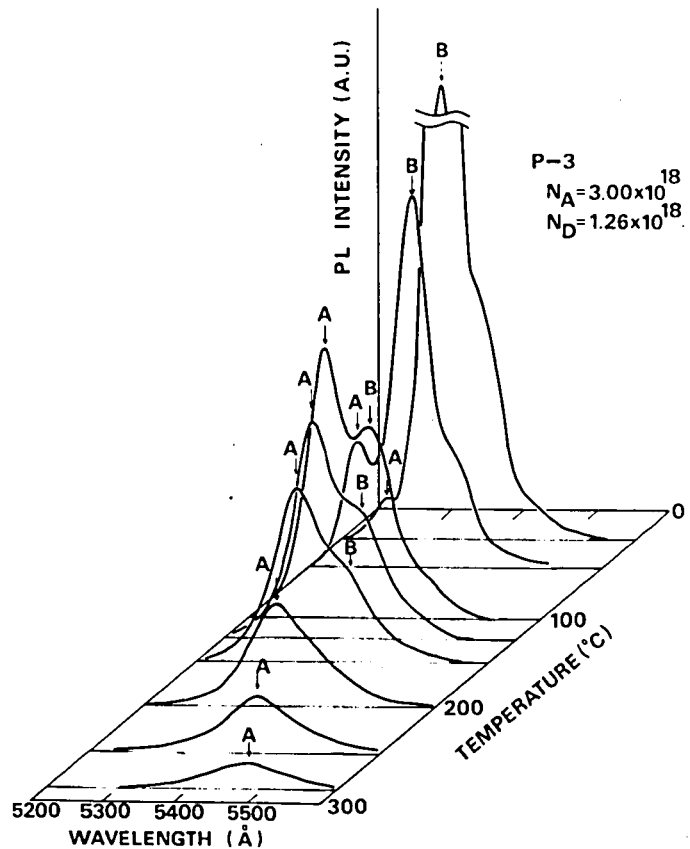


図 4.20 ZnTe:P の PL スペクトルの温度依存性

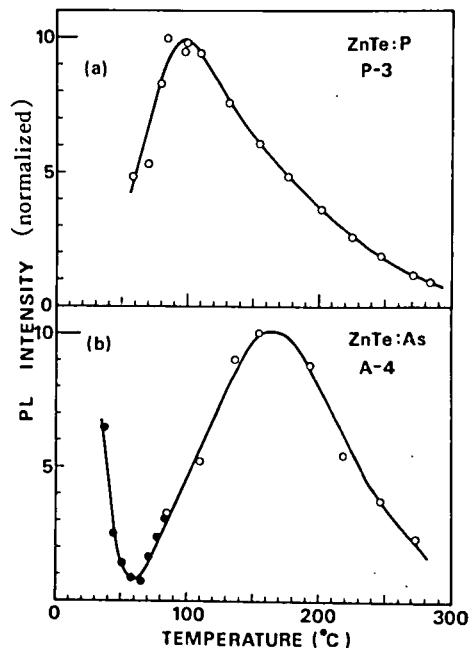


図 4.21 ZnTe:P および ZnTe:As における A ピーク強度の温度依存性

4-7-3 発光機構に関する考察

以上①～⑤で得られた結果をもとにして、浅いアクセプター不純物をドーブした ZnTe における吸収端近傍のルミネッセンスの発光機構を考察する。

まず B 発光帯の発光機構を考える。図 4.14 に示したように、ZnTe:As において B ピークは他の試料よりも長波長側にある。これは第 3 章で述べたように、ZnTe においては P や Li よりも As の方がやや深いアクセプター準位を形成するためであると考えられる。また 4.2 K において ZnTe:P あるいは ZnTe:As の B 発光帯が N_A の増大とともにその半値幅が増大し、かつそのピーク波長が短波長側へ移動するという事実(図 4.16)は、この発光帯が D-A ペアによる発光によって生じていることを示唆する。

すなわち、 N_A の増大によって D-A ペア間の平均距離が減少するために(4.1)式での R が小さいペアの発光が生じる割合が増大する。したがって、発光帯の半値幅は、 N_A の増大とともに増加するとともに、発光ピーク波長も短波長側へ移動することになる。B が D-A ペアによる発光によって生じるものとすれば、 N_A が増大するに従って、 N_D も増大するという結果(第 3 章)から考えて、B の発光強度は相対的に強くなるものと考えられ、図 4.18 および 4.19 の結果はこのことを支持している。しかしながら、この B ピークエネルギーの励起強度依存性が観測されなかったため、B が D-A ペア発光によるものであるという、より確かな証拠を導くことができなかった。今後測定系を改良してより直接的な方法、たとえば、発光の減衰時における時間分解スペクトルの観測によって、B の D-A ペア発光の同定を行う必要がある。

つぎに、A 発光帯の発光機構について考える。A は B に比べて大きな発光ピークエネルギーを持っているが、バンド間遷移ではなく、⑤で述べたように、自由なキャリアと不純物に束縛された電子または正孔との輻射再結合による発光(free to bound transition)である。この場合①で述べたように、A は不純物の種類にほとんど依存せずその発光ピークエネルギーはほぼ相等しく、A がアクセプターに関与した発光ではないと考えられる。いま、ドーブしたアクセプター不純物の種類あるいはその量等によってそのエネルギー準位が大きく変化しないようなドナーを仮定すると、A は、このドナーから価電子帯への遷移によるものと考え得る。したがって、アクセプター不純物をドーブした結晶における吸収端近傍発光の発光機構は、図 4.23 のように基本的にアンドープ結晶の場合と同じであるといえる。この場合、不純物をドーブした結晶はアンドープ結晶に比べて室温付近で緑色発光強度が強いが、上述の発光機構のモデルとは矛盾しない。すなわち、室温付近での吸収端近傍の発光は A 発光帯であり、この強度は、ドナーの濃度 N_D および価電子帯の正孔濃度に支配されられると考えられる。また、一般に低温になると、 N_A の大きい結晶の A ピーク強度に対する B ピーク強度が相対的に増大するが、この現象は D-A ペアの絶対数が増加することから生じるものと考えられる。

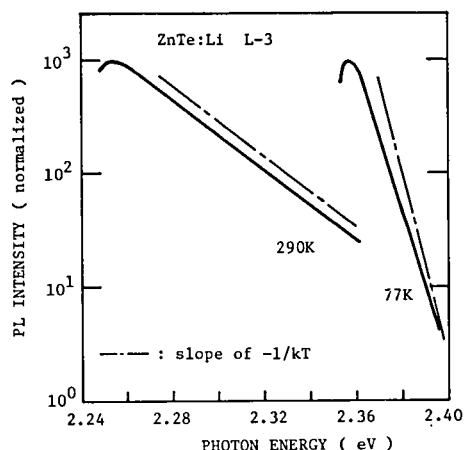


図 4.22 ZnTe:Li における A 発光帯の短波長側スペクトル強度対光子エネルギーの関係

アンドープ ZnTe においては、前述のように約 50 K 付近を境としてそれより低温および高温領域では発光機構の異なった発光線 (I_2 と A) が現われる。しかしながら図 4.15 に示したように、ZnTe : Li では、4.2 K においても束縛励起子発光線の長波長側に幅広い発光帯が現われる。また、図 4.21 のように、ZnTe : As においては、約 60 K で A ピーク強度が極小となるが、それより低温で強くなる発光帯はその半値幅から考えて束縛励起子発光によるものとは考え難い。さらに ZnTe : P においても 4.2 K で同様に幅広い発光帯が高エネルギー側に現われる。測定系の制約のために、Li, As または P をドープ

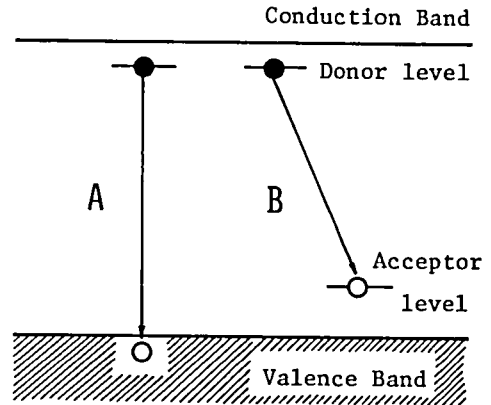


図 4.23 浅いアクセプター不純物をドープした ZnTe の発光機構に対するモデル

した結晶における発光スペクトルの温度依存性を 4.2 K から 77 K あるいは室温に至るまで一貫して同じ測定系で観測することはできなかったが、A は一般に、ドープした不純物の種類に関係なく、また温度にも依存せず常に吸収端近傍に現われ、その温度依存性が異常な振舞を呈する。すなわち 4.2 K での A ピーク強度は、温度上昇とともに急激に減衰し、ある温度で極小値を示したあと、再び上昇し、極大値を示して室温付近では再び減衰する。N. Watanabe 等¹³⁾は、このような A ピーク強度の温度依存性の異常な振舞は ZnTe : P でのみ現われ、ZnTe : As では現われないと報告し、ZnTe : P における異常性の原因は不明であるとしている。本研究においては、この A ピーク強度の異常性の原因を解明するに必要な資料が不足しているが、この現象は ZnTe において共通の特性であり、不純物の種類には依存しないことが明らかになった。A 発光帯は、 N_A または N_D のいずれかの大きさに関係し、 N_A または N_D が小さい場合（アンドープ ZnTe）には束縛励起子発光線が強く現われ、A は観測されないほど小さい。しかし、 N_A または N_D が増大するに従って A がしだいに増大し、束縛励起子発光線と同程度の強さになりついには N_A や N_D の増大による遮蔽効果により¹⁸⁾束縛励起子発光強度が減少し相対的に A が優勢になるものと考えられる。

以上述べてきたように、A がドナーから価電子帯への遷移による発光であるというモデルでは、低温における A ピーク強度の異常な温度依存性を説明し得ない。しかしながら、A ピーク強度が極小値を示す温度以上の温度領域では、図 4.23 に示した発光機構のモデルで説明し得る。図 4.21 に示したように、ZnTe : P と ZnTe : As とを比較すると、A ピーク強度が極大を示す温度は前者より後者的方が高いが、これは As の作るアクセプター準位が深いためであり、図 4.23 のモデルとは矛盾しない。

本研究において、発光に関するドナーは未知であるとした。これが生来の欠陥たとえば Te 空孔であるのか、または外因型のドナーであるのかは明らかではない。上述したモデルの妥当性を確認するためには、ドナーに関する情報が必要であり、A の低温での発光に関するより詳細な研究とともに、今後の課題として残されている。

4-8 ま と め

本章で得られた結果ならびに成果を以下にまとめる。

- (I) ZnTe:O の等電子的トラップによる赤色発光に関する熱処理効果について、つぎの事柄が明らかになった。
 - (i) ZnTe:O の赤色発光強度は、Te 雰囲気中の熱処理で著しく低減し、Zn 雰囲気中の熱処理で著しく増大する。
 - (ii) ZnTe:O による赤色発光の高効率化をはかるため、Zn 雰囲気中での熱処理条件(熱処理温度および時間)をパラメータとして、赤色発光強度の変化を調べた。その結果、赤色発光の発光中心の活性化にとって必要な熱処理温度にしきい値があつて、その値は約 800°C であり、また処理時間は 800~900°C では 24 時間以上、1100°C では 1 時間で十分であることを実験的に明らかにした。
 - (iii) ZnTe:O における赤色発光の熱処理効果に関して観測された諸現象は、ZnTe における生来の欠陥である Zn 空孔 (V_{Zn}) と O とが非輻射的な複合欠陥を形成すること、さらに O が Te と置換して等電子的トラップとなった状態は、準安定状態であるというモデルにより定性的に説明し得ることを示した。今後、このようなモデルの妥当性を実験的に明らかにし、ZnTe における O の振舞をさらに追求することによって、より高効率の赤色発光を呈する ZnTe:O 結晶が得られるものと期待される。
- (2) ZnTe における吸収端近傍ルミネッセンスの発光スペクトルの観測結果から、つぎのことが明らかになった。
 - (i) Li, P あるいは As 等をドーブした ZnTe の吸収端近傍には、未知のドナーから価電子帯への遷移による A 発光帯と D-A ペア発光による B 発光帯とが現われた。アンドーブ ZnTe ではこれらの発光帯よりさらに低エネルギー側に D-A ペア発光による C 発光帯が現われた。これらの発光に関与するアクセプター準位は、アンドーブ ZnTe では Zn 空孔の第 1 準位 (B 発光帯) および Zn 空孔第 2 準位か Cu アクセプター準位 (C 発光帯) であり、ドーブした結晶では、それぞれの不純物を作るアクセプター準位であるとした。またドナーとしてはほぼ 0.018 eV 程度のイオン化エネルギーを持つものを仮定し、それぞれ図 4.13 および図 4.23 に示したモデルを提案した。このモデルで、約 50 K 以上の温度領域での発光スペクトルが矛盾なく説明できることを示し、従来報告されてきた発光機構を修正した。
 - (ii) 4.2 K においては A, B あるいは C 発光帯の他に、束縛励起子発光線を観測した。ZnTe における電子と正孔との有効質量比から求まる束縛エネルギー、気相エピタキシャル成長高純度 ZnTe における発光スペクトルの観測結果、ならびに他の II-VI 族化合物半導体における吸収端近傍の発光スペクトルとの対応関係から考えると、この発光線は中性ドナーに束縛された励起子発光によるものであるとした。
 - (iii) A 発光帯の低温におけるピーク強度の温度依存性が異常な振舞を呈することを観測したが、この異常性は、図 4.23 に示したモデルでは、現段階において説明し得ず、今後の課題である。

文 献

- 1) J. L. Merz : Phys. Rev. **176** (1968) 961.
- 2) J. L. Merz : J. appl. Phys. **42** (1971) 2463.
- 3) D. I. Kennedy and M. J. Russ : J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 847.
- 4) R. E. Dietz, D. G. Thomas and J. J. Hopfield : Phys. Rev. Letters **8** (1962) 391.
- 5) J. J. Hopfield, D. G. Thomas and R. T. Lynch : Phys. Rev. Letters **17** (1966) 312.
- 6) J. D. Cuthbert and D. G. Thomas : Phys. Rev. **154** (1967) 763.
- 7) J. C. Phillips : Phys. Rev. Letters **22** (1969) 285.
- 8) A. Baldereschi and J. J. Hopfield : Phys. Rev. Letters **28** (1972) 171.
- 9) D. F. Nelson, J. D. Cuthbert, P. J. Dean and D. G. Thomas : Phys. Rev. Letters **17** (1966) 552.
- 10) 塩谷繁雄 : 応用物理 **41** (1972) 869.
- 11) R. E. Halsted and M. Aven : Phys. Rev. Letters **14** (1965) 64.
- 12) S. Tanimizu and Y. Otomo : Phys. Letters **25A** (1967) 745.
- 13) N. Watanabe and S. Usui : Japan. J. appl. Phys. **6** (1967) 1253.
- 14) B. L. Crowder and G. D. Pettit : Phys. Rev. **178** (1969) 1235.
- 15) D. G. Thomas, M. Gershenson and F. A. Trumbore : Phys. Rev. **133** (1964) A269.
- 16) F. E. Williams : J. Phys. Chem. Solids **12** (1960) 265.
- 17) D. G. Thomas, J. J. Hopfield and W. M. Augustyniak : Phys. Rev. **140** (1965) A202.
- 18) E. W. Williams : Brit. J. appl. Phys. **18** (1967) 253.
- 19) 荒井晴市 : 京都大学工学修士論文 (1973年2月)
- 20) D. T. F. Marple and M. Aven : *Proc. International Conf. on II-VI Semiconducting Compounds*, edited by D. G. Thomas (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967), p. 315.
- 21) J. Gu, K. Tonomura, N. Yoshikawa and T. Sakaguchi : J. appl. Phys. **44** (1973) 4692.
- 22) D. A. Berlincourt, H. Jaffe and L. R. Shiozawa : Phys. Rev. **129** (1963) 1009.
- 23) R. E. Nahory and H. Y. Fan : Phys. Rev. Letters **17** (1966) 251.
- 24) B. Segall : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1967) p. 48.
- 25) 多田 章 : 京都大学工学修士論文 (1975年2月)
- 26) J. J. Hopfield : *Proc. International Conf. Phys. Semiconductors*, Paris, 1964, p. 725.
- 27) D. G. Thomas and J. J. Hopfield : Phys. Rev. **128** (1962) 2135.
- 28) P. J. Dean and J. L. Merz : Phys. Rev. **178** (1969) 1310.
- 29) N. Hammond, A. Kohn, J. L. Deburn and H. Rodot : J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 1069.
- 30) L. S. Pedrotti and D. C. Reynolds : Phys. Rev. **120** (1960) 1664.

第 5 章 ZnTe MIS 型ダイオードの電気的特性と 注入型エレクトロルミネッセンス

5-1 序

一般に、半導体材料を工学的に利用する場合、その材料の特徴を最大限に生かすことが重要である。ZnTe は禁制帯幅が室温で 2.26 eV という緑色光に対応する値をもつ直接遷移型の p 型半導体である。このため可視領域の光-電気変換素子材料として注目され多くの研究者によって研究がなされてきた。¹⁻¹³⁾ しかしながら、第 3 章で述べたように ZnTe 単結晶は Zn 空孔を含んだ状態で安定であり、しかもこの Zn 空孔が浅いアクセプターとして作用する。さらに、n 型不純物をドーピングしても自己補償効果のためにドナーが補償されてしまうので、p-n 接合を得ることはきわめて困難である。ZnTe 以外の他の II-VI 族化合物においても可視領域のエネルギーに対応する大きな禁制帯幅をもつものはすべて、上述した自己補償のため p-n 接合デバイスの製作がきわめて困難である。そこで、このような p-n 接合製作の困難性を打開する方策として、本章で取扱う MIS (metal-insulator-semiconductor) 構造ダイオードの他に、イオン注入 (ion implantation) 法による p-n 接合ダイオード^{10,11)} および $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ¹⁴⁾、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ¹⁵⁾ あるいは $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ¹⁶⁾ 等の混晶による p-n 接合ダイオード、さらには次章で述べる p-n ヘテロ接合ダイオード等の研究が重ねられている。

本章では、強い PL を示す ZnTe 単結晶を素材として ZnTe MIS ダイオードを製作し、そのエレクトロルミネッセンス (electroluminescence, EL) について研究した結果について述べる。PL と EL とは励起手段が異なるだけで、関与する発光中心は両者の間で本質的な相異はない。したがって強い PL を呈する結晶を用いて製作した発光ダイオードは強い EL を呈する可能性が高いと考えられる。

従来、ZnTe に少数キャリアを注入する手段としては、いわゆる高抵抗層 (semi-insulating layer) を持った MIS 構造によるものが一般的であり、なだれ降伏現象あるいはトンネル効果を利用するもの等が報告されている。しかしながら、ダイオードの電流輸送機構や少数キャリア注入機構に関する研究が遅れており、高い EL 発光効率を示す ZnTe 発光ダイオードの開発に当って解決すべき問題はきわめて多い。本研究では、種々の方法によって ZnTe MIS 構造ダイオードを製作し、電気的特性および EL 発光特性を測定して電流輸送機構に関して考察するとともに、EL 発光材料としての ZnTe の可能性について論じる。

5-2 ダイオードの製作

MIS 構造を製作するために必要な均一な高抵抗層を形成させる目的で、本研究ではつぎの 2 つの方法を採用した。第 1 の方法は、母体 ZnTe 結晶にドナー不純物を熱拡散させる方法であって、これは ZnTe における自己補償効果による高抵抗化を利用するものであり、従来から用いられている ZnTe-MIS 構造ダイオードの製作手段である。第 2 の方法は、第 2 章で述べた液相エピタキシャル (LPE) 法によって、ZnTe 単結晶基板上にドナードーピング ZnTe をエピタキシャル成長させて 1 層 ZnTe を得ようとするもので、本研究で初めて試みた方法である。

5-2-1 単結晶の準備

母体 ZnTe 単結晶には、故意には不純物をドーピングしていないアンドープ ZnTe, ZnTe:O, ZnTe:Li, または ZnTe:P を用いた。これらは主として変型ブリッジマン法および溶液成長法によって育成されたものである。アンドープ ZnTe 単結晶を使用する場合、あらかじめ熔融 Zn あるいは Zn 雰囲気中で 900~1000°C, 24 時間以上の熱処理を行い, Cu や Ag 等の残留不純物の抽出 (extraction)¹⁷⁾ や結晶性の改善を行った。しかしながら, こうした熱処理によってアンドープ ZnTe はかなり強い赤色 PL を呈し O が混入していることがわかった。ZnTe:O はすべて Zn 雰囲気中で熱処理を行い, O が十分等電子的トラップとして活性化しているものを使用した。Li や P をドーピングした ZnTe は, とくに熱処理は行わず成長させたままの単結晶を使用した。この場合, 第3章および第4章で述べたように, ドーピング量の増大とともに“反射型”PL 強度が増大する傾向があるが, EL 素子を考える場合, ドーピング量が多く, キャリア濃度が高いと, 結晶の内部で輻射再結合して生じた光が結晶外部に出るまでに, 結晶の内部でキャリアによる吸収が生じ, 外部に有効に発光する割合が減少する。本研究では Li あるいは P をドーピングした単結晶は, いずれの場合でも $N_A \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアクセプター濃度をもつものであり, 室温における正孔濃度は 10^{17} cm^{-3} 程度である。これらの単結晶は, 適当な大きさに劈開してカッターで (111) あるいは (100) 面をもつように切り出し, 鏡面状に研磨したあと, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の H_2SO_4 混液あるいは“E”液によってエッチして, 研磨による表面破壊層を取去った。なお, 溶液成長法で育成した結晶は小さいので, とくに整形研磨は行わず, 上述のエッチングのみを施した。エッチング後, 十分水洗を行ってアセトンで脱水した。こうして清浄化した結晶の片面表面に, ドナー不純物として Al を $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さに真空蒸着 (10^{-7} Torr.) した。一方, LPE 法による I 層 ZnTe の形成は, Zn 溶媒で ZnTe:P (100) 面上にドナー不純物として Al または In を, 約 $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol } \%$ ドーピングして, ZnTe をホモエピタキシャル成長させる方法をとった。

5-2-2 不純物拡散条件とエピタキシャル成長条件

Al ドナーの熱拡散については図 5.1 (a) および (b) に示した 2 つの方法を採用した。(a) では Mo または Ta ヒーターの上に試料を置き, H_2 雰囲気中で 400~600°C で 5~45 分間加熱して Al を拡散させた。また (b) では, Al 蒸着した ZnTe を Zn または Te とともに石英アンブルに真空封入 ($\sim 10^{-5}$ Torr.) したのち 450~800°C で 5~60 分間加熱し Al を拡散させた。この場合, アンブル内で ZnTe と Zn または Te とを分離して置き, ZnTe 側の温度を Zn または Te 側より 5°C 程度高く保って

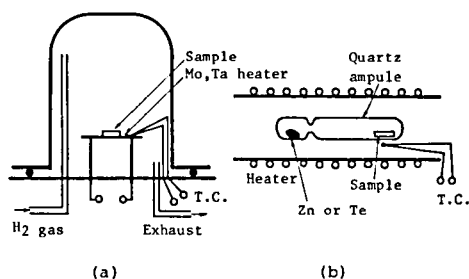


図 5.1 Al の ZnTe への熱拡散法
(a): H_2 雰囲気中での拡散法
(b): Zn または Te 雰囲気中での拡散法

ZnTe 側に Zn または Te が付着することを防いだ。基板結晶 (100) 面上に Al を蒸着し, Zn 雰囲気中で 800°C 10 分間熱処理して Al を拡散させた試料の劈開断面における拡散境界線を図 5.2 (a) に示す。この境界は劈開によって得られた試料の小片を, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{KOH} : \text{H}_2\text{O} = 8 : 12 : 100$ の割合のスティング

液¹⁸⁾に約10～30秒間浸すことによって観察できたものである。この拡散層の厚みは約5 μm であるが、この値は M. Aven 等の実験結果¹⁹⁾と比較して約1桁大きい。彼らが行った実験では $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の Al 濃度を持った Zn と Al 合金中での拡散であるため、ZnTe 表面における Al 濃度が本実験より少ないものと考えられる。

他方 LPE法による Al あるいは In ドープ ZnTe 成長層は、保持温度 950°C 一定とし、溶解時間1時間、冷却速度 1～2°C/min. で成長させた。成長層の表面はほとんどの場合、波状の形態になるが、上述のステニング液によって成長層の厚さを観察したところ、図 5.2(b)に示すように成長層の下により深い拡散層が存在することがわかった。これは成長系の温度が高いこと、および、Al や In の ZnTe における拡散係数が多いことに起因するものと考えられる。R. Widmer 等²⁰⁾は、LPE法により Ga や In 等を溶媒とし、保持温度を 810°C として成長させた ZnTe において、成長層と同程度の厚さを持つ Ga や In の拡散層が存在することを観測している。本研究の場合、Al や In は、溶媒としてではなくドーパントとして使用したが、成長温度が高いため、成長層中の Al がエピタキシャル成長過程において基板結晶中へ拡散したものである。

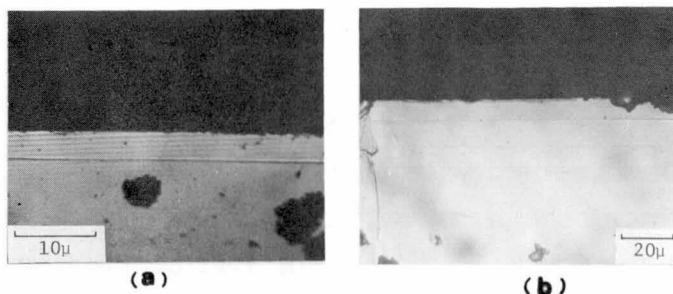


図 5.2 熱拡散法 (a) および LPE 法 (b) によって形成させた高抵抗層の基板との境界線の顕微鏡観察

表 5.1 Al 拡散法による高抵抗層形成条件

DIFFUSION CONDITIONS TO FORM SEMI-INSULATING LAYER (I-LAYER)				
Sample No.	Host crystals	Conditions for MIS Device Performance		
		Atmosphere	Diffusion' Temp. (°C)	Diffusion Period (min.)
BU-07	Undoped	H ₂	450	10
BO-08	O doped	H ₂	450	20
BO-15	O doped	H ₂	450	30
BO-33	O doped	H ₂	600	5
BL-41	Li doped	Zn	800	7
BP-16	P doped	Zn	800	5
SGU-01	Undoped	H ₂	450	5
SGU-56	Undoped	Zn	600	30
SGU-57	Undoped	Te	450	30
SGU-41	Undoped	H ₂	600	5
SGL-51	Li doped	Zn	600	30
SGL-54	Li doped	Te	450	20

Remarks_B series : ZnTe single crystal prepared by Modified Bridgman Method.

SG series : ZnTe single crystal prepared by Solution Growth Method.

表5.1 および5.2に、それぞれAl拡散法およびLPE法によって試作したダイオードのうちで代表的なものを選び、製作条件を示した。

5-2-3 ダイオードの製作

ドナー不純物を熱拡散させた試料あるいは液相

エピタキシャル成長によって得られた試料は、つ

ぎのようにして電極付けを行った。なお、ダイオードの大きさは約 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。

Alを熱拡散させた場合、拡散温度が 600°C 以下のものは、Alが結晶表面に残留しているので、これを拡散層側の電極とした。一方拡散温度が 650°C 以上のものは、Al蒸着層の厚さが不十分であると結晶表面に残るAl層が薄いので、拡散層側にはあらたにIn蒸着あるいはIn合金処理を行って電極とした。他方ZnTe基板側にはLiを拡散後Auの無電解メッキ²¹⁾を施してオーム性電極とした。

液相エピタキシャル成長によって製作した試料では、成長層側にはIn蒸着を行い、基板結晶側には上述の場合と同様、Li拡散後Au無電解メッキを行いオーム性電極とした。電極を設けたあと、すべてAgペイントでAu線を電極部に取付け、リード線とした。

5-3 電気的特性

5-3-1 容量-電圧特性

ダイオードの容量の測定にはMIS容量計(三和無線測器製)を使用した。

測定周波数1MHzにおけるダイオードの容量・電圧特性を、拡散温度および時間をパラメータとして、図5.3(a)および(b)に示す。同図には比較のためLPE法によるダイオードの代表的な例も示してある。この場合、LPE法によるもの以外のダイオードのAl蒸着面積は大体同じで約 1.5 mm^2 である。この図からわかるように、一般に拡散温度および時間の増加とともにダイオード容量は減少し、また容量の電圧依存性もほとんどなくなる。このことは、ダイオードが高抵抗層をもったMIS構造となっ

表5.2 LPEによる高抵抗層成長条件

LPE GROWTH CONDITIONS FOR SEMI-INSULATING LAYER BY Zn SOLVENT				
Sample No.	Substrate	Dopant*	Holding Temp.	Cooling rate
LA-05	ZnTe:P (100)	Al (0.01)	950°C	2°C/min.
LA-08		Al (0.01)	950	1
LI-02		In (0.005)	950	2

* mol% to Zn solvent

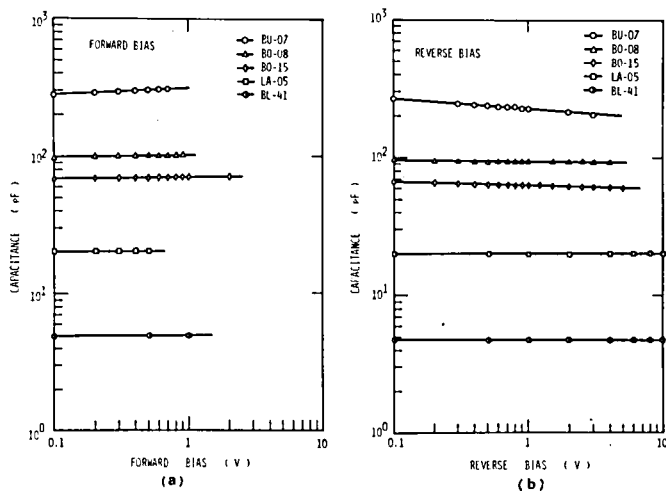


図5.3 ZnTeダイオードの容量・電圧特性
(a) 順方向バイアス (b) 逆方向バイアス

ていることを示している。また、零バイアス時の容量値からAl蒸着面積を S とし $C = \epsilon_0 \epsilon_r S/d$ なる式によって求まる高抵抗層の厚さ d は、顕微鏡観測によるAl拡散層の厚みとほぼ一致する。一方LPE法によ

るダイオードの場合には、成長層よりも深い拡散層が存在するが、零バイアス時の容量から上述の式によって求まる高抵抗層の厚さ d は、拡散層のそれより小さく、成長層よりもやや大きい値を示した。これは、室温においては拡散層が高抵抗層になっていないと解釈できるが、詳細は明らかではない。

5-3-2 電流-電圧特性

Alの拡散によって得られたダイオードは、室温において図 5.4 に示すように良好な整流性を示す。順方向の極性は、ZnTe側が \oplus 、Al拡散層側が \ominus である。順方向電流の立上りは急峻で、立上り電圧は拡散条件および使用した母体結晶の正孔濃度に依存する。すなわち、拡散温度が低いほど、また拡散時間が短いほど、さらに母体結晶の正孔濃度が高いほどその立上り電圧は低くなる。他方 LPE法によるダイオードも整流性を持ち、順方向立上り電圧は、約 1.2~2.0V である。逆方向の電流-電圧特性は図 5.4 のように室温ではやわらかい (soft) 降伏特性を示す。いずれのダイオードも温度上昇とともに降伏電圧は大きくなり、逆方向における降伏がなだれ (avalanche) 機構によることを示唆している。図 5.5 の回路で測定した ZnTe ダイオードの室温における順方向電流-電圧特性を、両対数目盛にプロットすると図 5.6 のようになる。低電圧領域においては、いずれのダイオードも $I \propto V$ の関係がありオーミック特性を示すが、印加電圧を増加すると、電流は急激に増

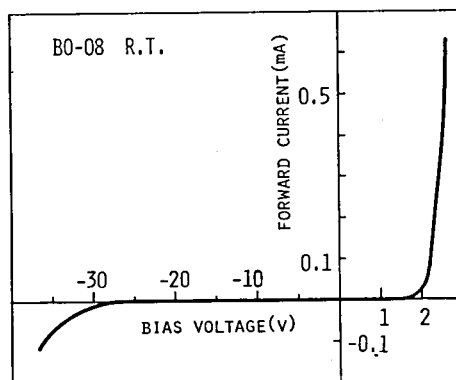


図 5.4 Al熱拡散法による ZnTe MIS ダイオードの室温における整流特性

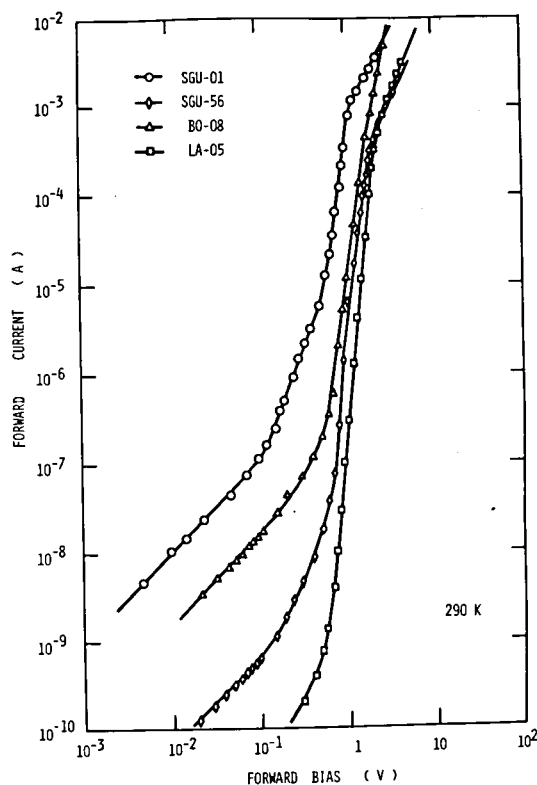


図 5.6 ZnTe MIS ダイオードの室温における $\log I$ - $\log V$ 特性

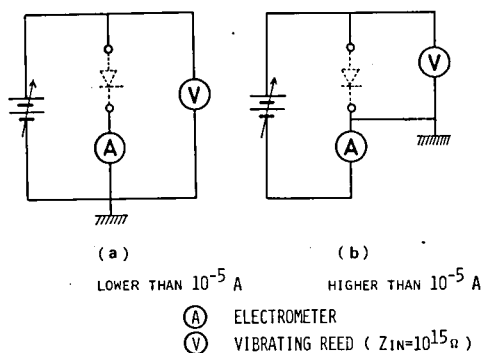


図 5.5 電流-電圧特性測定回路

加しはじめ、 $I \propto V^n$ ($n > 1$) の関係になる。たとえば、図中の試料 SGU-01 については、印加電圧が約 0.1V 以下では $I \propto V$ というオーミック特性を示し、0.1~0.5V の範囲では $I \propto V^{2.6}$ となり、0.5V を越えると急激に電流が増大して $I \propto V^7$ となる。さらに印加電圧が増大すると、電流は $I \propto V^{1.9}$ にしたがって増加する。SGU-56 も、オーミック特性を示す範囲の電流値が上述の SGU-01 に比べて 2 桁ほど小さいことを除けば、同様な特性を示す。BO-08 および LA-05 電流-電圧特性は高電流領域で前述したダイオードとやや異なった振舞を呈するが、測定電圧範囲をより広くとれば、これらも SGU-01 と類似した特性を示すものと考えられる。これらのダイオードは、LA-05 を除いて、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ A 程度の電流を通じた場合に EL 発光を生ずる。このことは、ある順方向バイアス下で、少数キャリアすなわち電子の注入が行われることを示しており、後述する電流輸送機構と EL 発光の電流依存性を考察する場合の基礎となるものである。

5-4 発光特性

5-4-1 発光スペクトル

ZnTe MIS 型ダイオードの EL 発光は、順方向および逆方向に電圧を印加した場合に観測されるが、逆方向 EL は、いわゆるマイクロプラズマによって生じるものと考えられ、またその強度も弱いため本項では順方向 EL のみについて述べる。順方向 EL の場合、多数の小さいスポット発光から成立ち、均一な発光を呈しないが EL 強度が強い場合には見掛上均一に発光しているように見える。

図 5.7 に、EL スペクトルの測定系を示す。77K で測定する場合には、図 5.8 に示したデュウ瓶を使用し直流電圧を直接印加して測定する系も併用した。図 5.9 は、製作した発光ダイオードの構造概略を示したものである。

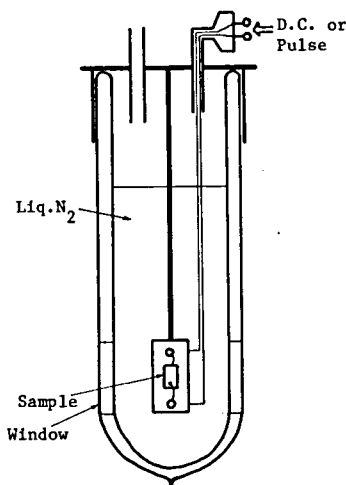


図 5.8 低温(77K)における EL 測定用デュウ

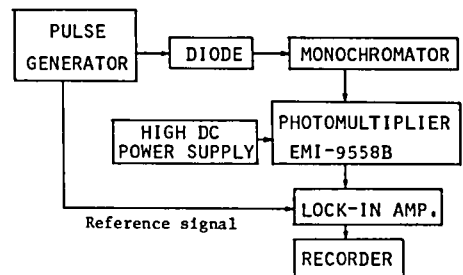


図 5.7 EL 測定系のブロック図

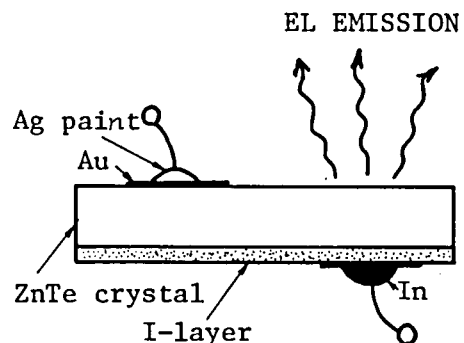


図 5.9 ZnTe MIS ダイオードの構造概略

ZnTe:O (BO-33), ZnTe:Li (BL-41), ZnTe:P (BP-16) を母体結晶とし, Al を熱拡散させたダイオードの室温および 77K での EL スペクトルをそれぞれ図 5.10, 5.11 および 5.12 に示す。(BP-16 は室温で EL を観測できなかったため, 77K のスペクトルのみを示してある。) 室温においては, 赤色および黄色 EL が得られたが, 緑色 EL は実現できなかった。赤色 EL スペクトルは約 6900\AA (1.80 eV) にピークを持っており, 前章において述べたように, O の等電子的トラップによる励起子発光によって生じるものである。また黄色発光は約 5900\AA (2.1 eV) にピークをもつ幅広いスペクトルを呈するが, これは母体結晶 ZnTe:Li の PL には存在しないので, 拡散させた Al が関与する発光であると考えられる。²²⁾ この発光帯の高エネルギー側は異常に強度が減衰しているが, これは ZnTe 母体結晶を通して測定したので結晶による吸収が効いているためである。このことは図 5.9 に示した構造のダイオードで, ZnTe の吸収端近傍の緑色発光を観測することが室温できわめて困難であることを示すものである。しかしながら 77K では, 禁制帯幅が広くなり, また温度消光の程度が減少するため緑色発光スペクトル成分も観測される。BL-41 および BP-16 における LO ホノンレプリカを伴った緑色発光帯は, 前章でのべた B 発光帯 (D-A ペア発光) に対応する。いずれの場合も PL で観測された A 発光帯が現われていないのは, 母体結晶による吸収のためと考えられる。この緑色 EL 発光が B 発光帯すなわち D-A ペア発光であるとするれば, 注入電流の増加 (励起強度の増加に対応する) とともに, その発光ピークが短波長側へ移動するはずである。しかしながら, 注入電流密度を 5×10^2 倍以上変化させても, 発光ピークエネルギーの移動は観測できなかった。これは, B に対応する EL 発光ビ

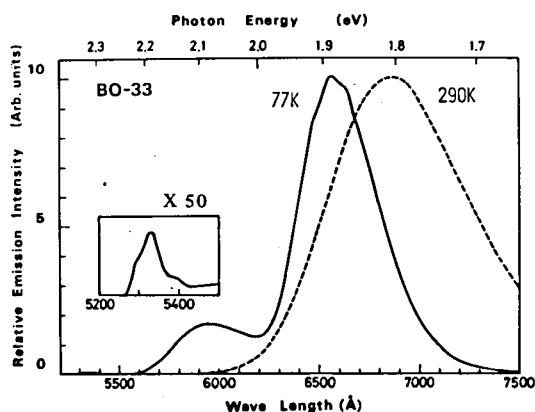


図 5.10 ZnTe:O 基板結晶とした MIS ダイオードの EL スペクトル

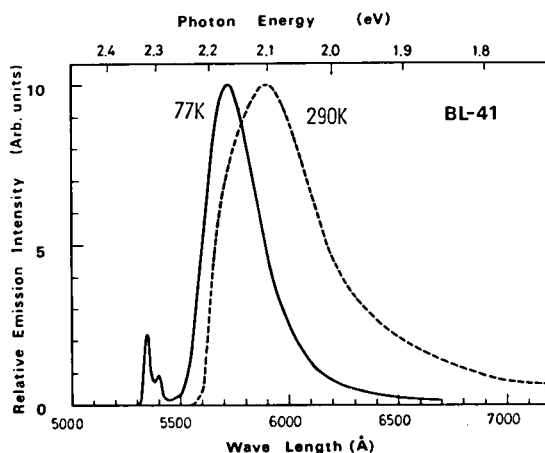


図 5.11 ZnTe:Li を基板結晶とした MIS ダイオードの EL スペクトル

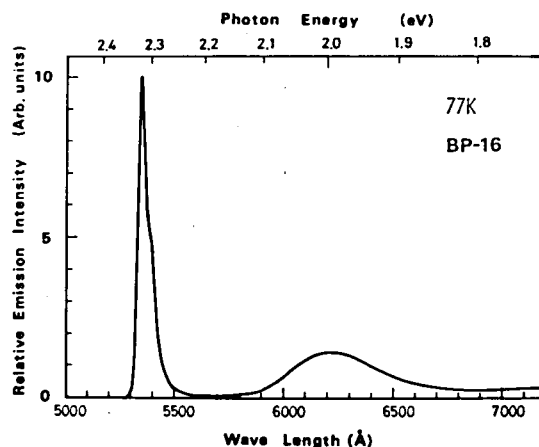


図 5.12 ZnTe:P を基板結晶とした MIS ダイオードの 77K での EL スペクトル

ークエネルギーが短波長（高エネルギー）側に移動しても、母体結晶による吸収のため見掛け上移動現象が現われなかったものと考え得る。BO-33における77Kのスペクトルは微細構造を有しているが、これは前章で述べたように、ホノンレプリカによるホノン線であり、また5800Å付近の発光帯はAlが関与したものと思われるがその強度は赤色発光帯に比べて小さい。

以上に述べた代表的なダイオードの電流－電圧特性は、図5.6に示した特性と類似している。一般に、Al熱拡散により製作したMIS型ダイオードでは、拡散温度が高いほど、また拡散時間が長いほど、Alが関与した発光帯の強度が相対的に強くなり、母体結晶中の発光中心に基づくEL強度は弱くなる。一方、LPE法によって製作したダイオードは室温においてはほとんどELを示さず、また77Kにおいても微弱な黄色あるいは赤色ELを呈するのみで、有意なELスペクトルの観測はできなかった。これに関しては、有効な少数キャリアの注入が生じていないことが主な原因として考えられる。

5-4-2 発光強度の電流依存性

順方向バイアス下において注入された少数キャリアが、どのようにEL発光に関与するかを調べるため、EL発光強度(L)のダイオード電流依存性(L-I特性)を測定した。測定に際しては図5.13に示したような積分球を含む測定系を使用した。この系を使用すると、EL出力の相対的比較が可能であり、また絶対値、すなわちダイオードの外部量子効率(photons/electron)も求めることができる。ダイオードの抵抗に基づくジュール熱による測定誤差を最小限に抑えるため、くり返し周波数1KHz、パルス幅50μsec.のパルス電圧をダイオードに印加した。

図5.14は、代表的な赤色および黄色ELダイオードの全発光出力(L)対順方向電流(I)の関係を示したものである。これらは室温における関係であるが、比較のため緑色ELを呈するダイオードの77Kにおける関係も同図に示した。この図から室温においては、黄色ELよりも赤色ELの方が発光効率が高いことがわかる。また、一般に $L \propto I^n$ ($n \geq 1$) という関係があることがわかり、室温における赤色、および77Kにおける緑色

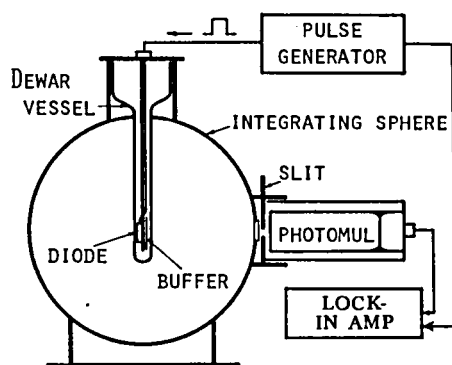


図 5.13 EL 発光強度測定系

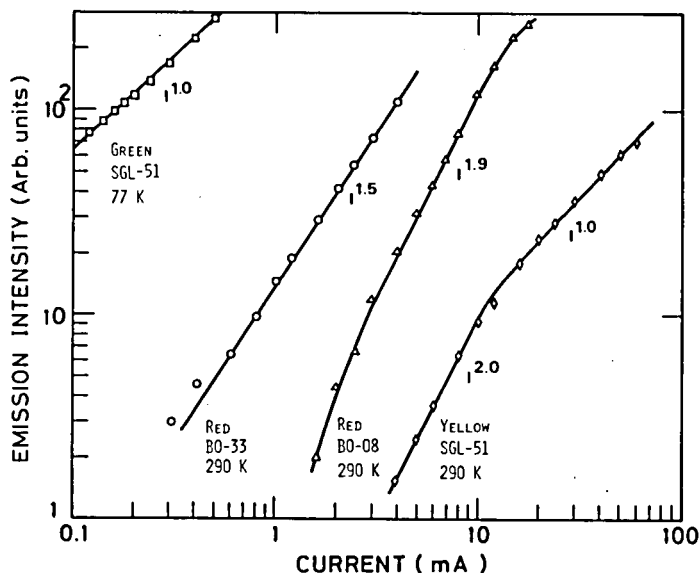


図 5.14 代表的なダイオードの全EL発光出力対順方向電流の関係

ELの全発光出力は、それぞれ $L \propto I^{1.5 \sim 1.9}$ および $L \propto I^{1.0}$ という関係にある。黄色 EL の場合にはやや複雑で、低電流領域では $L \propto I^2$ であるが、高電流領域では $L \propto I^1$ となっている。

図 5.15 は、代表的な赤色発光ダイオードにおける EL 外部量子効率を、図 5.13 に示した積分球を使用して求めた結果である。このように、本研究で得られたダイオードの外部量子効率は、室温で約 10^{-4} のオーダーであり、従来報告されている ZnTe 発光ダイオードにおける最高値に比較して約 1 桁低い。¹²⁾

5-5 考 察

5-5-1 電流輸送機構に関する考察

拡散法あるいは LPE 法によって製作した ZnTe ダイオードは、高抵抗層を持った MIS 構造となっており、また電流-電圧特性が $I \propto V^n$ という関係を示していることは、これらのダイオードにおける電流輸送機構が空間電荷制限電流によって支配されていることを示唆している。

固体内の空間電荷制限電流に関しては、トラップ（捕獲中心）が存在しない絶縁体の場合には Mott 等²³⁾ によって解析されており、またトラップが存在する場合は A. Rose²⁴⁾ により取扱われている。さらに M. A. Lampert^{25, 26)} によってこれらの理論が統一されて詳細な解析がなされている。ここでは M. A. Lampert の理論にしたがって、単一キャリアの空間電荷制限電流を取扱う。簡単のため、絶縁体は高抵抗 p 型物質から成立っているものとし、電流は正孔によって運ばれるものと仮定する。また誘電緩和時間が注入されたキャリアのドリフト時間に比べて大きく、拡散電流は無視できるものとする。

M. A. Lampert の理論によれば、電流密度 J と印加電圧 V の関係は図 5.16 のような曲線で表わされる。曲線 [I] はオームの法則に従う領域 (Ohm's law region) であり、このときの電流密度 J_0 は、高抵抗層の導電率を σ_0 として

$$J_0 = \sigma_0 E = q p_0 \mu_p \frac{V}{L} \quad (5.1)$$

で与えられる。ここに q は電子の電荷であり、 p_0 および μ_p はそれぞれ高抵抗層中の熱平衡状態における正孔濃度および移動度である。また L は高抵抗層の厚さを表わし、 E はこれにかかる電界である。さらに印加電圧を増大させると、トラップのない (trap-free) の場合には、

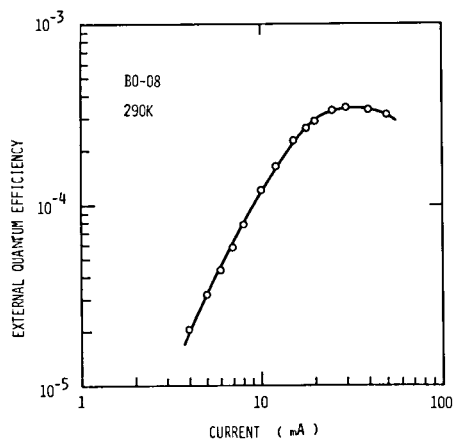


図 5.15 ZnTe:O を基板結晶とした MIS ダイオードの EL 外部量子効率の順方向電流依存性

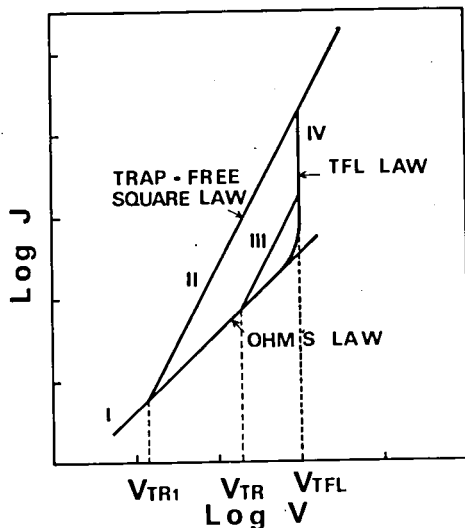


図 5.16 空間電荷制限電流の説明図

電流と電圧の関係は[Ⅱ]の領域(Child's law region)に移る。ここで V_{TR1} は、

$$V_{TR1} = \frac{qp_0 L^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.2)$$

与えられる。 ϵ_r は比誘電率である。このとき電流密度は

$$J_C = \frac{9}{8} \mu_p \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3} \quad (5.3)$$

となる。一般に高抵抗層にはトラップが存在するため、[Ⅰ]から[Ⅱ]への遷移は複雑であるが浅いトラップ準位が存在するときには、さらに曲線[Ⅲ]に沿って電流は増加し、図中の V_{TR} は

$$V_{TR} = \frac{8}{9} \cdot \frac{qp_0 L^2}{\theta \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.4)$$

で表わされる。ここに θ は自由正孔濃度とトラップされた正孔濃度との比で

$$\theta = \frac{N_v}{gN_t} \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5.5)$$

とおくことができる。ここで N_v は価電子帯の有効状態密度、 N_t はトラップ濃度、 E_t はトラップ準位、 g はトラップの状態および価電子帯の縮退に依存する縮退係数である。さらにトラップ準位が深い場合には、電流-電圧特性は曲線[Ⅳ]のように表わされ、 V_{TFL} は

$$V_{TFL} = \frac{8}{9} \cdot \frac{qN_t L^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.6)$$

となる。

以上が単一キャリアの空間電荷制限電流が関与した基本的な電流-電圧特性の理論式である。いま、図 5.6 に示した電流-電圧特性について考えると、SGU-01 および SGU-56 においては、図 5.16 に示されている曲線[Ⅰ]→[Ⅲ]→[Ⅳ]→[Ⅱ]に対応して、電流が変化しているものと考え得る。すなわち、これらのダイオードの電流輸送機構が単一キャリアの空間電荷制限電流によって支配されているものとするれば、(5.1)～(5.6)式を用いて高抵抗層における各パラメータを求めることができ、その結果を表 5.3 に示す。一般的に、より高温で熱拡散したダイオードほど高抵抗層の正孔濃度は低く、かつトラップ準位が深い。またトラップ濃度はおよそ 10^{14}cm^{-3} である。

表 5.3 図 5.6 から求めた高抵抗層 ZnTe の電気的特性

ELECTRICAL PROPERTIES OF I-LAYERS EVALUATED FROM FIG.5-6

Sample	N_t (cm^{-3})	p_0 (cm^{-3})	μ_0 (cm^2/Vs)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	E_t (eV)
SGU-01	4.9×10^{14}	2.2×10^{12}	2.3×10^{-2}	1.2×10^8	0.27
SGU-56	1.1×10^{14}	2.0×10^{11}	4.4×10^{-2}	7.1×10^8	0.39

K.Hinotani 等²⁷⁾ は、In 合金型

ZnTe MIS ダイオードにおいて、単一キャリアの空間電荷制限電流により支配される電流-電圧特性を観測し $N_t \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 、 $E_t = 0.13 \sim 0.17 \text{eV}$ を得ている。本研究における N_t の値は、K.Hinotani 等のそれより約 2 桁低い。しかしながら、このトラップがどのような過程でもたらされたのかという点が現段階では明らかではないので、トラップに関する詳細な議論はできない。

以上のように、本研究において試作した ZnTe ダイオードの電流-電圧特性は、一般に高抵抗層中への

正孔注入による空間電荷制限電流によって支配されているとするモデルによって一応説明できる。しかしながら、これらのダイオードが、ある電圧(V_{TFL})以上の順方向印加電圧下において EL 発光を示すということはこの電圧領域で、少数キャリアである電子が注入されていることを示すものであり、上述した単一キャリアすなわち正孔の空間電荷制限電流のモデルでは EL 発光現象を説明し得ない。すなわち、この電圧領域における EL 発光現象は、単一キャリアではなく電子および正孔がともに注入されるとする複注入(double injection)現象が生じていることを示唆するものである。絶縁体や半導体における複注入現象に関する理論的な取扱いは、M. A. Lampert²⁵⁾によってなされている。さらに、M. A. Lampertの理論を拡張した複注入現象に関する理論的

実験的研究は、Y. OtaniおよびK. Matsubara等²⁸⁾によって行われている。図 5.17 (a) および(b)は、Y. Otani 等が報告した複注入現象に関する基本的な計算結果を示したものである。これらの図において N_R は本研究における N_t と同じ物理量を表わしており、また b は電子と正孔の移動度の比、 p_0 は正孔濃度、 s は b に依存する量で $s \cong 2(b^{\log 2} - 1)$ で表わされる。さらに β はトラップ準位に注入電子あ

るいは注入正孔がトラップされる確率の比を表わす。高注入領域においては、ある条件の下で負性抵抗領域が現われるのが複注入現象の特徴であり、図 5.17 (b) における V_{TH}/V_M は、負性抵抗の大きさを表わす。ここに、 V_{TH} は負性抵抗が生ずるしきい電圧(threshold voltage)であり、 V_M は負性抵抗の終る最小電圧である。

さて、図 5.17 (a) において $J \propto V^1$ の領域はいわゆる単一キャリア(この図においては正孔)によるオーム法則に従う特性であり、印加電圧を増加すると複注入による負性抵抗が生じ、そのあと $J \propto V^2$ に従って複注入電流が支配的な領域となる。しかしながら正孔濃度 p_0 およびトラップ濃度 N_R が小さく、かつ β の値が小さい場合には、負性抵抗領域が現われず、複注入電流は $J \propto V^2$ に従って変化することがわかる。

本研究の場合、単一キャリアによる空間電荷制限電流理論と電流-電圧特性から求めた p_0 は約 $10^{11} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ でトラップ濃度は約 10^{14} cm^{-3} である。またトラップ準位 E_t は価電子帯の頂上から $0.27 \sim 0.39 \text{ eV}$ の位置にあり、正孔濃度の値から評価し得るフェルミ準位は、価電子帯の頂上から $0.40 \sim 0.46 \text{ eV}$ である。すなわち、トラップ準位は、フェルミ準位の下約 0.13 eV の位置にある。このことはもし高注入領域で複注入電流が流れると仮定した場合、注入電子と注入正孔とがトラップ準位に捕獲される確率の比 β が小さいことを意味する。したがって Y. Otani 等の結果と対応させると、本研究の場合複注入領域であっても負性抵抗が現われないと考え得る。また高抵抗層内における電子と正孔との移動度の比 b が 1 に近

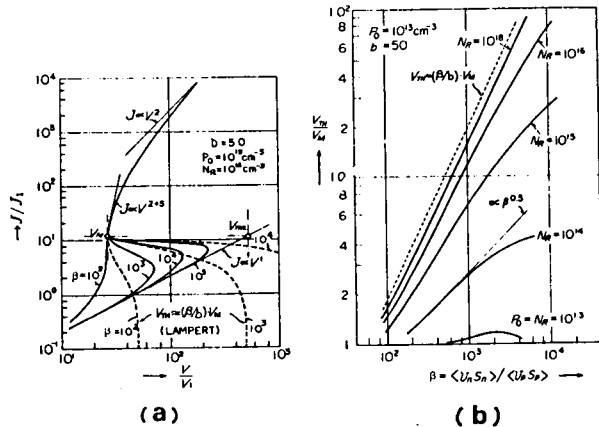


図 5.17 Y. Otani 等が求めた複注入現象に関する理論曲線²⁸⁾
(a) β をパラメータとした場合の電流-電圧特性
(b) N_R をパラメータとした場合の負性抵抗の大きさ V_{TH}/V_M 対 β の関係

い値を取るとすれば,²⁹⁾ $s \cong 0$ となり, 複注入電流は $J \propto V^2$ に従って増大することになり, 本研究における高印加電圧下における特性を説明し得る。

以上の議論を基礎とすると, 本研究における ZnTe MIS ダイオードの電流-電圧特性の低注入領域では, 正孔注入による空間電荷制限電流が支配的であるが, 高注入領域では複注入電流が支配的になっているものと考えられる。図 5.18 は, 以上の結果から求めた ZnTe MIS ダイオードのエネルギーバンドモデルを示したものである。

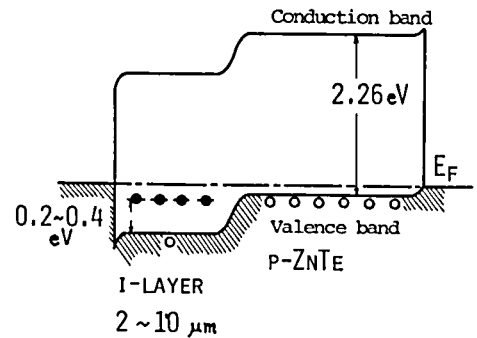


図 5.18 ZnTe MIS ダイオードのバンドモデル

5-5-2 発光特性に関する考察

ZnTe あるいは ZnSe 等を母体結晶として製作された MIS 型あるいはヘテロ構造型発光ダイオードにおいて, $L \propto I^n$ ($n \geq 1$) なる関係をもつことは, これまで多くの研究者によって観測され,^{1, 30-32)} その説明のためのモデルも提案されている。しかしながら, これらのモデルはほとんど 77 K での実験結果をもとにしており, 電流輸送機構と発光特性との関係についてはあまりよくわかっていない。本項ではこれまでに述べてきた L-I 特性と電流輸送機構との関係について定性的な考察を加えたあと, EL 外部量子効率について言及する。

図 5.6 に示したように, 順方向印加電圧が低い場合, 電流は高抵抗層の抵抗によって制限され, 電流-電圧特性は, オームの法則に従う。この領域では電流は高抵抗層内の熱的励起による正孔によって運ばれるので, 電子の注入は生じず EL 発光は観測されない。印加電圧が増加すると, トラップが関与した正孔による空間電荷制限電流が流れはじめ, 注入される正孔の濃度が増大しトラップが完全に埋められた状態になると電流は急激に増大する (trap free limited current)。この状態からさらに電圧を増加すると, 負にバイアスされた金属電極から電子が高抵抗層内に注入されるようになって複注入領域に入り, EL 発光が観測されるようになる。しかし, 注入された電子のドリフト時間が, 高抵抗層内での電子の寿命に比べて大きいならば, 電子は基板 ZnTe 側に注入される前に高抵抗層内で再結合する。もし再結合中心が非輻射的であると EL 発光は生じない。この非輻射的再結合は LPE 法により製作したダイオードのように高抵抗層の厚さが大きい場合に生じ易いものと思われる。高抵抗層内に輻射再結合中心が存在すれば, この層内で生ずる EL 発光の観測は可能である。一方, 高抵抗層の厚さが注入電子の拡散長に比較して薄い場合には, 電子は基板 ZnTe 側に注入される割合が高くなり, 基板 ZnTe 発光中心が関与した EL スペクトルを示す。赤色発光や緑色発光ダイオードがこれに相当する。

代表的なダイオードにおける印加電圧とダイオード電流および全 EL 発光強度との関係を図 5.19 に示す。これから, EL 発光は $I \propto V^2$ の領域すなわち複注入領域で生じることがわかる。この領域においては, 注入電子電流 I_e と注入正孔電流 I_h とは, とともに全電流 I に比例すると考えられるので, EL 発光強度 L が注入電子電流 I_e に比例するものとすれば, $L \propto I^1$ という関係が成立する。図 5.15 に示したように高注入領域においては $L \propto I^1$ に近い特性が得られているが, 低注入領域においては $L \propto I^{1.5 \sim 2.3}$ となっており,

この領域における I_e が I^n ($n > 1$) に比例することを示している。もし、低注入領域における I_e が I^2 に、したがって V^4 に比例して増加するものとすれば、 $L \propto I^2$ となり、実験結果に近い関係が得られることになるが、注入電子電流の印加電圧依存性の詳細が現段階では明らかではないので、この領域での L - I の関係をこれ以上議論することはできない。

MIS 構造においては一般に高注入領域で多数キャリアの注出 (ejection) 効果のため、本質的に p - n 接合構造における EL 量子効率より低いといわれている。本研究においてはきわめて簡単な方法によって高抵抗層の形成を試みたが、この方法では均一かつ薄い高抵抗層の製作は困難である。多数の小さいスポット状の EL 発光が観測されたことは、高抵抗層の不均一さを物語っている。したがって、MIS 構造による EL の量子効率の向上には、均一な高抵抗層の形成技術が重要な要素となるものと考えられる。さらに ZnTe に O, P, Li あるいは As といった不純物をドーピングしたものは強い赤色あるいは緑色 PL を示すことから考えると、MIS 構造による方法の他に、より効果的な少数キャリア注入方法を考案することも重要なことであり、これによって量子効率がさらに改善されるものと期待される。

5-6 ま と め

本章で得られた結果および成果を以下にまとめる。

ZnTe を母体結晶とした MIS 構造ダイオードを、Al の熱拡散によって、また Al や In ドープ ZnTe の液相エピタキシャル成長によって製作し、その電気的特性ならびに EL 発光特性について研究した。その結果、つぎのような事柄が明らかになった。

- (1) 本研究で採用した拡散条件およびエピタキシャル条件で製作したダイオードは、高抵抗層 (I 層) を持った MIS 構造になっており、この高抵抗層の厚さは、ダイオードの零バイアスにおける容量の値から近似的に求め得ることを示した。
- (2) 電流-電圧特性は、低印加電圧下においては、正孔による空間電荷制限電流のモデルで説明できることがわかった。一方高印加電圧下における電流-電圧特性は、 $I \propto V^2$ という関係に従い、かつこの領域で EL 発光が観測されるということから、負性抵抗を伴わない複注入 (double injection) 電流モデルで定性的に説明し得ることを示した。
- (3) 室温において赤色および黄色 EL を観測し、それぞれ基板 ZnTe における O の等電子的トラップによる励起子発光および高抵抗層内のドナー不純物である Al が関与した EL 発光であることがわかった。緑

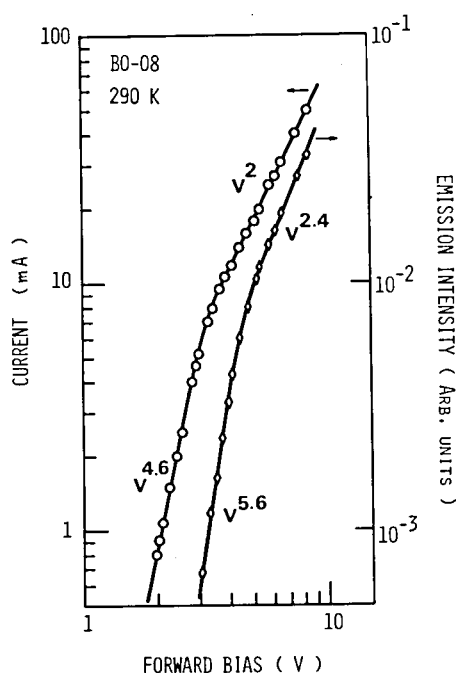


図 5.19 代表的な ZnTe MIS ダイオードにおける電流-電圧および全発光出力-電圧特性

色 EL は、主として ZnTe 結晶による吸収のため、あるいは高抵抗層の不均一性のため室温では観測することができなかった。

- (4) EL 発光強度 L とダイオード電流 I との関係は、複注入領域において $L \propto I^n$ ($n \geq 1$) で表わされることがわかった。 L が少数キャリアである電子の注入量すなわち電子電流 I_e に比例すると仮定すれば、高注入領域で $L \propto I^1$ となり、実験結果とほぼ一致することを示した。しかしながら低注入領域での $L-I$ 特性は、本研究における単純なモデルでは説明し得ず、今後の課題として残された。
- (5) 試作した ZnTe MIS 型発光ダイオードの外部量子効率、赤色発光で約 10^{-4} オーダであり、黄色発光はそれより約 2 桁ほど低い値が得られた。本研究における赤色発光の外部量子効率は、従来までに報告されている外部量子効率の最高値より約 1 桁低い。この原因は、高抵抗層の不均一性に主として由来するものであると考えられ、均一な高抵抗層の形成技術が、MIS 型発光ダイオードの量子効率向上のために重要な要素となることを指摘した。

文 献

- 1) P. C. Eastman, R. R. Hearing and P. A. Barnes : Solid-State Electr. 7 (1964) 879.
- 2) E. Komatsu, K. Hinotani, Y. Higuchi, Y. Hosomi and M. Sugigami : Japan. J. appl. Phys. 3 (1964) 733.
- 3) N. Watanabe, S. Usui and Y. Kanai : Japan. J. appl. Phys. 3 (1964) 427.
- 4) M. V. Kot, L. M. Panasyuk, A. V. Simashkevich and A. E. Tsurkan : Soviet Phys. — Solid State 7 (1965) 999.
- 5) B. L. Crowder, F. F. Morehead and P. R. Wagner : Appl. Phys. Letters 8 (1966) 148.
- 6) D. I. Kennedy and M. J. Russ : Solid-State Electr. 10 (1967) 125.
- 7) D. I. Kennedy and M. J. Russ : J. appl. Phys. 38 (1967) 4387.
- 8) F. F. Morehead and B. L. Crowder : IBM J. Res. Develop. 12 (1968) 458.
- 9) D. P. Bortfeld and H. P. Kleinknight : J. appl. Phys. 39 (1968) 6104.
- 10) S. L. Hou, K. Beck and J. A. Marley, Jr. : Appl. Phys. Letters 14 (1969) 151.
- 11) J. Marine and H. Rodot : Appl. Phys. Letters 15 (1970) 352.
- 12) J. P. Donnelly, A. G. Foyt, W. T. Lindley and G. W. Iseller : Solid-State Electr. 13 (1970) 755.
- 13) J. Gu, K. Tonomura, N. Yoshikawa and T. Sakaguchi : J. appl. Phys. 44 (1973) 4692.
- 14) M. Aven and W. Garwacki : J. appl. Phys. 38 (1967) 2302.
- 15) F. F. Morehead and G. Mandel : Appl. Phys. Letters 5 (1964) 53.
- 16) R. Yamamoto, M. Inoue, K. Itoh and S. Shitaya : Japan. J. appl. Phys. 6 (1967) 537.
- 17) M. Aven and H. H. Woodbury : Appl. Phys. Letters 1 (1962) 53.
- 18) J. S. Harris and W. L. Snyder : Solid-State Electr. 12 (1969) 337.
- 19) M. Aven and E. L. Kreiger : J. appl. Phys. 41 (1970) 1930.

- 20) R. Widmer, D. P. Bortfeld and H. P. Kleinknecht : J. Crystal Growth **6** (1970) 237.
- 21) M. Aven and W. Garwacki : J. Electrochem. Soc. **114** (1967) 1063.
- 22) T. L. Larsen, C. F. Varotto and D. A. Stevenson : J. appl. Phys. **43** (1972) 172.
- 23) N. F. Mott and R. W. Gurney : *Electronic Properties in Ionic Crystals* (Oxford Univ. Press, London and New York, 1940) 172.
- 24) A. Rose : Phys. Rev. **97** (1955) 1538.
- 25) M. A. Lampert : Phys. Rev. **125** (1962) 126.
- 26) M. A. Lampert : Proc. IRE **50** (1962) 1781.
- 27) K. Hinotani and M. Sugiyami : Japan. J. appl. Phys. **4** (1965) 731.
- 28) Y. Otani, K. Matsubara and Y. Nishida : J. appl. Phys. **41** (1970) 4711.
- 29) A. G. Fischer, J. N. Carides and J. Dresner : Solid State Comm. **2** (1964) 157.
- 30) N. Watanabe : Japan. J. appl. Phys. **5** (1966) 12.
- 31) Y. S. Park, C. R. Geesner and B. K. Shin : Appl. Phys. Letters **21** (1972) 567.
- 32) A. G. Fischer : Solid-State Electr. **2** (1961) 232.

第 6 章 ZnTe を含むヘテロ接合の電気的特性と 注入型エレクトロルミネッセンス

6-1 序

半導体ヘテロ接合 (semiconductor heterojunction) は、相異なる 2 種の半導体の接合であって、同一の半導体結晶から成立ったホモ接合 (semiconductor homojunction) と対比される。ヘテロ接合の思想は、1951 年に、W. Shockley が “Wide-gap emitter” トランジスターを発表したのに端を発している。¹⁾ すなわち、接合型トランジスターのエミッター部をベースおよびコレクター部よりも広い禁制帯幅を有する半導体で形成させると、キャリアの注入効率が増大し、トランジスターとしての性能が向上するというものである。しかしながら当時は、異種の半導体を使って接合を形成させるといった結晶育成技術が確立されておらず、この “Wide-gap emitter” トランジスターも試作されることなく提案のみにとどまった。1957 年、H. Krömer は “Wide-gap emitter” トランジスターの動作を理論的に解析し、²⁾ W. Shockley の提案の正当性を証明した。ヘテロ接合に関するこれらの先駆的な提案あるいは理論的解析は、その後の半導体工学とくに結晶育成における技術的進歩のなかで、単にトランジスターの分野にとどまることなく、むしろその他の分野におけるヘテロ構造デバイスへと応用範囲が拡大する原点となったという意味において大きな意義を持つものであった。1959 年、IBM で気相エピタキシャル成長技術が開発され、³⁾ 1962 年、R. L. Anderson⁴⁾ が初めてこの技術をヘテロ接合製作に適用した。彼は、GaAs 単結晶基板上に Ge をエピタキシャル成長させて得た GaAs-Ge ヘテロ接合の電気的特性を測定し、そのエネルギーバンド構造あるいは電流輸送機構を解析した。その後、多くの研究者によって種々の半導体の組合せによるヘテロ接合に関する理論的実験的研究が行われ、ヘテロ接合の複雑な電気的特性に関する振舞がしだいに明らかにされてきた。⁵⁾ このようなヘテロ接合に関する基礎的な研究とともに、応用面においても上述の “Wide-gap emitter” トランジスターの試作研究、⁵⁾ ヘテロ接合レーザダイオード⁶⁾ あるいは超格子構造 (super-lattice structure) による新しい機能デバイス等⁷⁾ の研究が行われている。とくにヘテロ接合レーザダイオードによってはじめて室温連続発振が可能な半導体レーザの実現をみたのも、ヘテロ接合構造の特徴ある性質を最大限に利用した結果に他ならない。

以上の結果を含むヘテロ接合に関するさまざまな研究は、1970 年にブダペストで開催された半導体ヘテロ接合に関する国際会議の記録「Proceedings of the International Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunction and Layer Structures」⁸⁾ に集録されている。

Ⅱ-Ⅶ 族化合物半導体においても種々の組合せによるヘテロ接合構造の電気的光学的性質に関する研究が行われてきた。前章までに述べてきたように、可視光領域に対応する広い禁制帯幅を持つⅡ-Ⅶ 族化合物半導体においては、これらの物質が非両性半導体 (non-amphoteric semiconductor) であるために、同じ母体結晶から成立つホモ接合デバイスの実現がきわめて困難である。したがって、Ⅱ-Ⅶ 族化合物半導体における接合デバイス実現のための一つの方策として、ヘテロ接合構造が積極的に取上げられ、主としてエレクトロルミネッセンス (EL) や太陽電池等の光と電子との相互作用を利用するデバイスの実現へ向けて、ヘ

テロ接合に関する基礎的な研究が続けられている。⁸⁾

第2章において述べたように、従来Ⅱ-Ⅵ族化合物におけるヘテロ接合の製作に関しては、これらの物質の平衡蒸気圧が高いことを利用した気相エピタキシャル成長法が採用されてきた。本研究においては液相エピタキシャル成長法によってⅡ-Ⅵ族化合物間のヘテロ接合を製作してその特性を調べた。⁹⁻¹²⁾ この液相エピタキシャル成長法がⅢ-Ⅴ族化合物における種々のデバイス製作において輝かしい成果を生む基礎となったことを考えると、この方法のⅡ-Ⅵ族化合物間のヘテロ接合製作への応用は、Ⅱ-Ⅵ族化合物の持つ特徴を生かしたデバイスすなわち可視発光ダイオードの特性改良につながる可能性を有するという点で興味ある研究対象である。

本章においては、第2章および第3章で述べたZnTe-ZnSeおよびZnTe-CdTeのそれぞれp-nヘテロ接合におけるダイオードとしての電気的特性および注入型ELに関して研究した結果を述べ、さらにZnTe-ZnSe p-nヘテロ接合の電流輸送機構およびEL発光機構について詳細に述べる。

6-2 ヘテロ接合の電気的特性に関する理論⁵⁾

前述したように、ヘテロ接合の電気的特性に関する理論的な解析は、R. L. Andersonによって初めて行われた。⁴⁾ 彼は、2種の半導体の格子定数の相違に基づく界面での不對結合(dangling bond)等によって生ずる界面準位(interface states)の影響を無視し、電流はキャリアの拡散のみによって流れるとして、W. Shockleyの拡散理論¹⁴⁾に基礎を置いたモデルを提案した。通常このモデルは、Shockley-Andersonモデルと呼ばれている。しかしながら、その後多くの研究者によって、種々の半導体の組合せによるヘテロ接合が製作されその電気的特性の解析が行われた結果、拡散モデルでは電流輸送機構が説明できないことが明らかになった。そこでこのモデルに代るものとして1963年U. V. Dolega¹⁵⁾は、ヘテロ接合界面に発生する界面準位密度が非常に大きい場合には、界面準位がキャリアの輸送に対して金属的に作用するとした、いわゆるDouble Schottky障壁モデルを提唱した。また1964年、S. S. Perlman等¹⁶⁾は多くのヘテロ接合の電流-電圧特性の温度依存性が、拡散モデルから期待されるほど大きくないことに注目して、電流輸送機構がキャリアの拡散よりもむしろBetheのダイオード理論に基づく熱電子放出(thermionic emission)に支配されるとするモデルを提案した。さらに1965年、A. R. Riben等は、^{13, 17)} Ge-GaAs n-pヘテロ接合において、界面準位を介してトンネル再結合電流(tunnel-recombination current)が流れ得ることを理論的に解析し実験結果とよく一致することを見出した。

以上のように、ヘテロ接合の電気的特性がその接合界面準位の影響を受けて複雑な様相を呈するため、簡単に電流輸送機構を説明することは困難であった。これらの多くのモデルはすべてⅣ族およびⅢ-Ⅴ族化合物半導体を素材としたヘテロ接合に関して立てられたものであって、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体間のヘテロ接合の電気的特性に関する定量的解析はほとんどなされておらず、上述したモデルの適用可否についてもよく知られていない。本節では、Ⅱ-Ⅵ族化合物間のヘテロ接合に関する電気的特性を解析するための基礎として、R. L. Andersonによる拡散モデル⁴⁾ならびにA. R. Riben等¹³⁾やJ. P. Donnelly等¹⁸⁾によって報告された再結合-トンネルモデルをZnTe-ZnSe p-nヘテロ接合を例にとりて述べることにする。

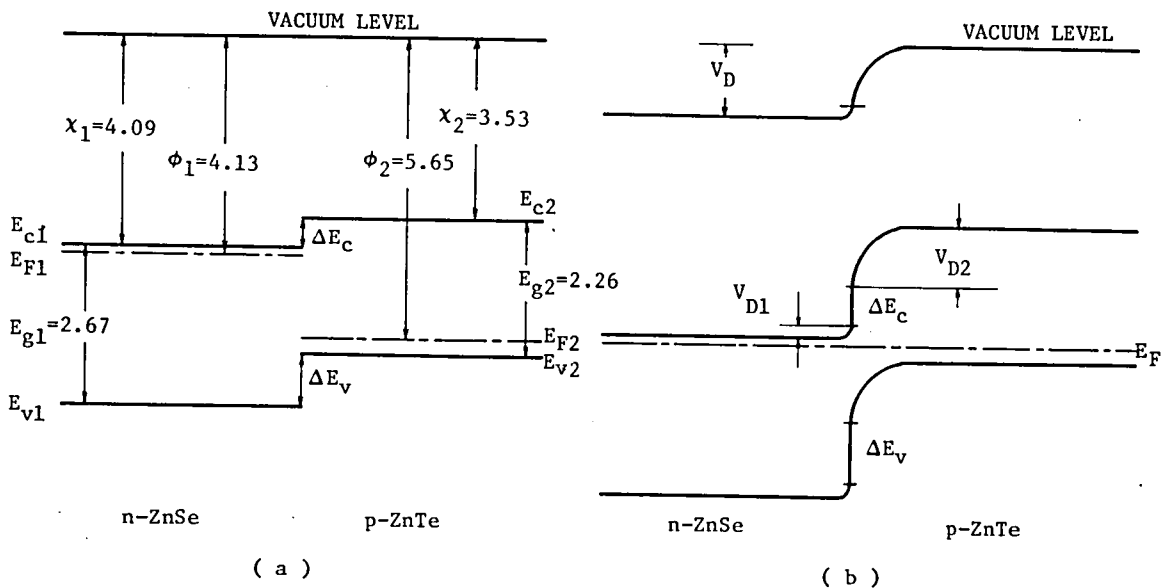


図 6.1 (a) 接合前の ZnTe および ZnSe のエネルギー準位図。単位は eV
(b) 接合界面に準位が生じないとした場合の階段型 ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合のバンドモデル

6-2-1 拡散モデル (Diffusion model)⁴⁾

図 6.1(a) および (b) は p-ZnTe および n-ZnSe の接合前のエネルギー準位図および階段的に接合させたあとの熱平衡状態におけるエネルギーバンドモデルを示したものであり、接合には界面準位は生じないとしたものである。ここに、 E_g は禁制帯幅、 ϵ は誘電率、 ϕ は仕事関数および χ は電子親和力であり、添字 1 および 2 はそれぞれ ZnSe および ZnTe に対応する。接合前において、両者のフェルミ準位の間に $E_{F1} > E_{F2}$ という関係があるから接合後においては、 $\phi_2 - \phi_1$ に相当する電位差が生じ、電子および正孔が移動する。これによって生じた遷移領域の空間電荷による電界が、キャリアの移動を妨げる方向に働き、 $E_{F1} = E_{F2} = E_F$ となって熱平衡状態となる。仕事関数の差 $\phi_2 - \phi_1$ は全拡散電位 V_D となり、この V_D はそれぞれの半導体によって分担される静電ポテンシャル V_{D1} と V_{D2} との和に等しい。また真空電位 (vacuum level) は、到るところでバンド端に平行かつ連続でなければならないので、伝導帯および価電子帯のバンド端は界面でそれぞれ ΔE_c および ΔE_v の不連続が生じる。さらに両物質の誘電率が異なるため、界面における静電界も不連続となる。

さて、このような階段型 p-n ヘテロ接合における遷移領域のポテンシャル分布は、ポアソンの方程式を解くことによって得ることができ、その結果から遷移領域の幅および接合容量を求めることができる。ZnSe および ZnTe におけるドナーおよびアクセプター濃度をそれぞれ N_{D1} および N_{A2} とすると、 V_a という電圧を印加した状態における遷移領域の幅 W は

$$W = \left[\frac{2\epsilon_1\epsilon_2(N_{D1} + N_{A2})^2}{q(\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})N_{D1}N_{A2}} (V_D - V_a) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

で与えられる。またそれぞれの半導体で分担される静電ポテンシャルの比は

$$\frac{V_{D1}-V_1}{V_{D2}-V_2} = \frac{\epsilon_2 N_{A2}}{\epsilon_1 N_{D1}} \quad (6.2)$$

となる。ここに V_1 および V_2 は、それぞれ ZnSe および ZnTe で分担される印加電圧の部分であって、 $V_1 + V_2 = V_a$ が成立する。(6.2)式は、 ϵ_1 と ϵ_2 との差が大きいときは、不純物濃度の小さい方の半導体に静電ポテンシャルの大部分が分担されることを示している。

単位面積当りの接合容量 C は、(6.1)式から

$$C = \left[\frac{q N_{D1} N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2}{2 (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \cdot \frac{1}{(V_D - V_a)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.3)$$

で与えられる。このように界面準位が存在しない場合における階段型 p-n ヘテロ接合の接合容量は、階段型ホモ接合における接合容量と類似して、両半導体の不純物濃度のみに依存することになる。

つぎに拡散モデルによる電流輸送機構について述べる。図 6.1(b) に示したエネルギーバンドモデルで表わされるようなヘテロ接合においては、ZnSe における電子の障壁が、ZnTe における正孔の障壁より小さいので、電流は電子のみによって運ばれるものと考えてよい。拡散モデルによれば、一般にヘテロ接合に流れる電流と印加電圧 V_a との関係は次式で与えられる。

$$I_d = A \exp(-qV_{B1}/kT) - B \exp(-qV_{B2}/kT) \quad (6.4)$$

ここに、 V_{B1} は半導体 1 の電子が半導体 2 に到達するために越えなければならない障壁であり、 V_{B2} は逆方向へ動く電子に対する障壁である。 A および B は各半導体の不純物ドーピング量やキャリアの有効質量等に依存する定数である。ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の場合、 $V_{B2} = 0$ であるので

$$I_d = A \exp(-qV_{B1}/kT) - B \quad (6.5)$$

となる。いま電圧 V_a を ZnTe 側を正、ZnSe 側を負に印加すると(順方向に対応する)、

$$V_{B1} = 4E_c + V_D - V_a \quad (6.6)$$

となる。したがって(6.6)を(6.5)に代入すると、 $V_a = 0$ で $I_d = 0$ という条件から、

$$B = A \exp[-q(4E_c + V_D)/kT] \quad (6.7)$$

となり、(6.6)および(6.7)を(6.5)に代入すると、

$$I_d = A \exp[-q(4E_c + V_D)/kT] \{ \exp(qV_a/kT) - 1 \} \quad (6.8)$$

が得られる。この場合、電流は電子が ZnTe へ拡散する割合によって制限されるので、 A は

$$A = X_a q N_{D1} (D_n / \tau_n)^{\frac{1}{2}} \quad (6.9)$$

で表わされる。ここに、 X は輸送係数 ($0 < X \leq 1$)、 a は接合面積である。また D_n および τ_n はそれぞれ ZnTe における電子の拡散定数および寿命である。(6.8)式は拡散モデルによる電流-電圧特性を与えるが、遷移領域における再結合電流を考慮し、 η が $1 \leq \eta < 2$ という値をとるとして、(6.8)式をより一般的に表わすと次式を得る。

$$I_d = X a q N_{D1} (D_n / \tau_n)^{\frac{1}{2}} \exp[-q(4E_c + V_D)/kT] \{ \exp(qV_a / \eta kT) - 1 \} \quad (6.9)$$

この式は、 p - n ホモ接合における電流-電圧特性と類似しており、順方向電流は印加電圧に対して $I_d \propto \exp(eV_a / \eta kT)$ という関係に従い、また逆方向電流は飽和特性を示すことになる。

6-2-2 再結合-トンネルモデル (recombination-tunneling model)^{13,18)}

界面準位を考慮に入れたヘテロ接合の接合容量に関しては、J. P. Donnelly 等¹⁹⁾ が研究を行い、とくに Ge-Si ヘテロ接合のように界面準位の表面密度の大きい接合の場合には、界面に電気双極子が形成されこの効果によって、R. L. Anderson⁴⁾ による接合容量の式(6.3)が修正されることを示した。また Ge-GaAs ヘテロ接合の場合には、界面準位の表面密度が小さいため、これが接合容量に与える影響を無視でき、(6.3)式によって記述できることを報告した。一方 A. R. Riben 等¹³⁾ は、界面準位の表面密度が小さい Ge-GaAs ヘテロ接合における電流-電圧特性は拡散モデルによるよりはむしろ、界面準位を介したトンネル電流によって支配されるとするモデルによって説明できることを示した。以下では、A. R. Riben 等および J. P. Donnelly 等¹⁸⁾ によって提唱された再結合-トンネルモデルを ZnTe-ZnSe p - n ヘテロ接合に適用する。

図 6.2 は、順方向にバイアスされた ZnTe-ZnSe p - n ヘテロ接合における再結合-トンネルモデルの説明のためのエネルギーバンド構造である。トンネル効果では遷移の前後で電子のエネルギーと運動量は保存されるので、非縮退半導体の p - n ホモ接合では高い逆バイアスをかけた場合のみトンネル効果が起こり得るがほとんどの場合、トンネル効果が生ずる前になだれ降伏 (avalanche breakdown) が生ずる。したがって、ホモ接合では縮退した半導体の p - n 接合における順方向バイアスにおいて、トンネル効果が現われる。(Esaki diode がこの例である)。これに対してヘテロ接合の場合には、一般に界面準

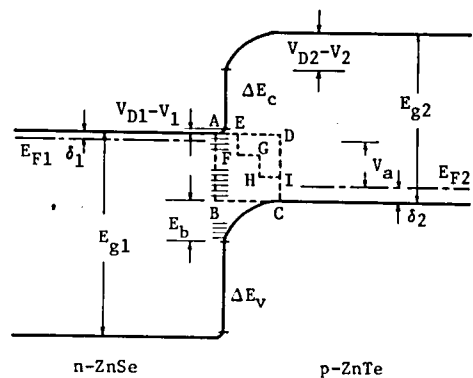


図 6.2 順方向バイアスした ZnTe-ZnSe p - n ヘテロ接合の界面準位を介した再結合-トンネル電流の説明のためのエネルギーバンドモデル

位が存在するため縮退してなくても禁制帯中に電子のとり得る準位が存在し、順方向バイアスの下でこれらの準位を介したトンネル電流が流れ得る。図 6.2 において、 ZnSe のドナー濃度が ZnTe のアクセプター濃度より十分大きい ($N_{D1} \gg N_{A2}$) と仮定すると、遷移領域はほとんど ZnTe 側に存在する。このような場合、図中 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 、 $A \rightarrow D \rightarrow C$ あるいは $A \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow C$ 等の経路によって電流が流

れ得るが、簡単のため $A \rightarrow B \rightarrow C$ 過程のみを考える。この過程においては、ZnSe の伝導帯の電子が再結合によって B という状態に落ち込み、ここから ZnTe の価電子帯へトンネルすることによって電流が流れる。このトンネル過程は、一段階トンネル過程 (one-step tunneling process) といわれ、一方 $A \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow C$ というようなトンネル過程は多段階トンネル過程 (multi-step tunneling process) といわれる。

さて、 V_a という順方向バイアスの下におけるヘテロダイオードの全電流を J ，界面における再結合電流を J_R ($A \rightarrow B$ の過程)，トンネル電流を J_T ($B \rightarrow C$ の過程) とすると、定常状態においては電流連続の条件によって

$$J = J_R = J_T \quad (6.10)$$

が成立しなければならない。まず J_T について考える。B から C へ電子がトンネルする確率 P は W. Franz²⁰⁾ が導出した不純物準位から伝導帯へのトンネル確率に等しいと仮定すると、

$$P = \exp \left[-4 (2m^*)^{\frac{1}{2}} E_b^{\frac{3}{2}} / 3 q \hbar F \right] \quad (6.11)$$

ここに、 m^* は禁制帯中の電子の有効質量、 E_b はトンネル障壁、また F は電界強度である。このとき禁制帯中の界面準位に基づくトラップ濃度を N_t ， B を定数とするとトンネル電流は、

$$J_T = B N_t P \quad (6.12)$$

で与えられる。図 6.2 に示したように、この場合のトンネル障壁 E_b は、次式で与えられる。

$$E_b = q(V_{D2} - V_2) = qK_2(V_D - V_a) \quad (6.13)$$

ここに、 $K_1 + K_2 = 1$ ， $K_2 = 1 / (1 + N_{A2}\epsilon_2 / N_{D1}\epsilon_1)$

である。いま F を ZnTe 側の遷移領域 (空乏層) の界面における電界強度で近似すると、

$$F = (2qN_{A2}/\epsilon_2)^{\frac{1}{2}} K_2^{\frac{1}{2}} (V_D - V_a)^{\frac{1}{2}} \quad (6.14)$$

となる。(6.11) と (6.13) および (6.14) を (6.12) に代入すると、

$$J_T = B N_t \cdot \exp \left[-4 (2m^* q)^{\frac{1}{2}} K_2 (V_D - V_a) / 3 \hbar H_2 \right] \quad (6.15)$$

が得られる。ここに $H_2 = (2qN_{A2}/\epsilon_2)^{\frac{1}{2}}$ である。

つぎに J_R は、J. P. Donnelly 等¹⁸⁾ による結果をこの場合に適用すると近似的につぎのようになる。

$$J_R \cong q \bar{S} N_{A2} \cdot \exp \left[-qK_2(V_D - V_a) / kT \right] \quad (6.16)$$

ここに \bar{S} は界面準位における有効再結合速度 (effective recombination velocity) である。

このように、再結合-トンネルモデルによれば、電流が再結合電流によって制限される場合には $J \propto \exp(qV_a/kT)$ に従い、またトンネル電流によって制限される場合には α を定数として、 $J \propto \exp(\alpha V_a)$ とい

ヘテロ接合の逆方向電流は逆バイアス V_a が大きいところでは、 $J \propto V_a^n$ すなわち累乗の法則に従うことが知られている。A. R. Riben 等¹³⁾ は、この逆方向特性をツェナーモデルで説明した。図 6.3 は、逆方向バイアスを印加した場合の ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合のバンドモデルを示したものでツェナーモデルを仮定し、A. R. Riben 等¹³⁾ の結果を参照すると、逆方向電流は、

Energy band diagram of a p-n junction between n-ZnSe and p-ZnTe. The diagram shows the conduction band (E_c) and valence band (E_v) for both materials. The n-ZnSe side has a conduction band edge at E_{g1} and a valence band edge at $-v_a$. The p-ZnTe side has a conduction band edge at E_{g2} and a valence band edge at $E_b = E_{g1} - E_v$. The energy difference between the conduction bands is ΔE_c , and the difference between the valence bands is ΔE_v . A tunneling flux is indicated by arrows between the bands. Small energy offsets δ_1 and δ_2 are shown near the band edges.

で与えられる。ここに a は ZnTe の格子定数, N_{v2}

6-3 ダイオードの製作

以後、 $\text{ZnTe}-\text{CdTe}$ p-n ヘテロ接合を SP と書く。また $\text{ZnTe}-\text{ZnSe}$ p-n ヘテロ接合の場合には、エピタキシャル成長条件によって SB および SZ と書く。SB および SZ 系ダイオードはそれぞれ Bi および Zn 溶媒から故意には不純物をドーブしないでエピタキシャル成長させて得た試料から製作したものを指す。

Zn 溶媒による成長系では、成長層 ZnTe にアクセプター不純物として、P あるいは As を故意にドーピングした試料を育成したが、これらから製作したダイオードの諸特性は、SZ 系ダイオードの諸特性と類似している。熱処理した試料から製作したダイオードには、とくに各記号の前に“A”を付けてある。すなわち ASB-01 は、Bi 溶媒から故意に不純物をドーピングしないで、ZnTe を ZnSe 基板上にエピタキシャル成長させて得た試料を熱処理してから製作したダイオードのうちで 1 番目のものを表わす。

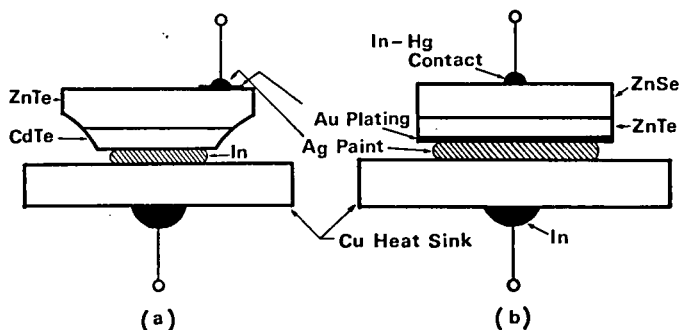


図 6.4 ヘテロ接合ダイオードの構造
(a) ZnTe-CdTe ヘテロ接合メサ型ダイオード
(b) ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオード

6-4 電気的特性

6-4-1 容量-電圧特性

ヘテロ接合ダイオードの接合容量の印加電圧依存性を測定して、遷移領域の形状を求めることは、これらのダイオードの電流輸送機構を解析する上で重要である。本研究では、ダイオードの容量-電圧特性を図 6.5 に示した測定系と、前章 5-3-1 で述べた MIS 容量計を併用して測定した。

図 6.6 は代表的な ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合ダイオード (SP 系ダイオード) の容量-電圧特性である。これらの特性から、ダイオードが高抵抗層 (semi-insulating layer, 以下 s 層と書く) を持つ

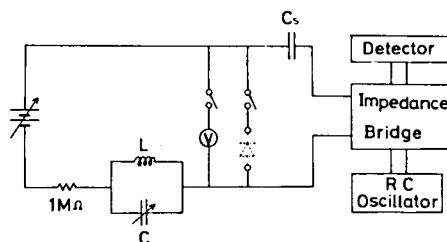


図 6.5 容量-電圧特性の測定回路

た p-s-n 構造となっており、(6.3) 式で与えられる階段型ヘテロ構造ではないことがわかる。一般に SP 系ダイオードの零バイアス時における接合容量の大きさは、試料の成長温度に依存し、高温成長による試料から製作したダイオードの障壁容量は小さい。このような容量-電圧特性に関与する s 層は、第 3 章で述べたように、エ

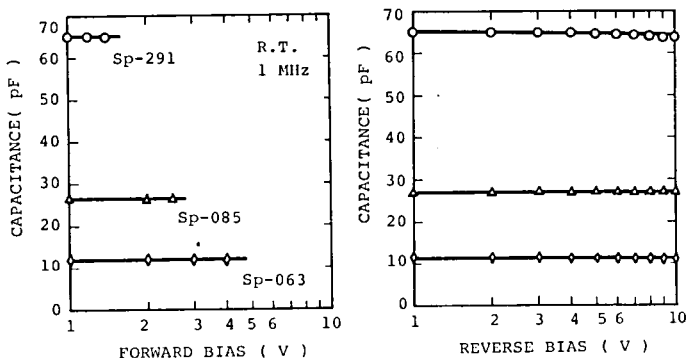


図 6.6 SP 系 p-n ヘテロ接合の容量-電圧特性
(順方向と逆方向バイアス)

ピタキシャル成長の過程で生成された $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 混晶により構成されているものと思われる。

一方、 ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合ダイオードの場合、図 6.7 に示すように SB 系ダイオードでは一般に低バイアス領域と高バイアス領域では、わずかにその傾斜が異なるが、およそ $1/C^2 \propto V_a$ の関係を満足する特性を示すのに対して、SZ 系ダイオードでは容量の電圧依存性が小さく、界面近傍の高抵抗層の存在を示唆する特性を示す。SB 系ダイオードの室温における容量-電圧特性から求めた拡散電位 V_D は、およそ 1.1~1.7 V に亘っており、これらのダイオードの遷移領域は、前述した階段型ヘテロ構造によって記述できることを示している。

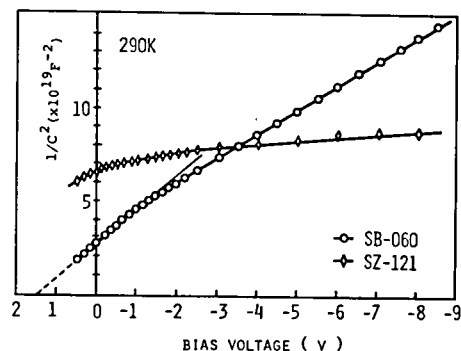


図 6.7 SB および SZ 系ダイオードの容量-電圧特性 (測定周波数, 1 MHz)

SP 系および SZ 系ダイオードにおける s 層の幅は、零バイアスにおける接合容量の値から近似的に求めることができるが[†]、このようにして求めた値は、第 3 章で述べた E.M.X. による観測結果から得た混晶層の幅と大体において一致するので、s 層がエピタキシャル成長過程で生成された混晶層 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ および $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ によって構成されているものと思われる。 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合における SB および SZ 系の容量-電圧特性の相違は、SZ 系ダイオード素材としての試料のエピタキシャル成長温度が高く、混晶形成が容易であると考えれば容易に理解することができる。

つぎに、 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードの容量-電圧特性に及ぼす熱処理効果について述べる。第 3 章において、両物質の格子定数および熱膨張係数の差に由来する界面の歪を緩和するため、 Zn 雰囲気中でヘテロ接合を熱処理し、界面の状態を E.M.X. によって解析した結果、界面の状態は熱処理によって著しい改善が見られなかったことを述べた。しかしながら、SZ 系ダイオードにおいては、熱処理によってその電気的特性に顕著な相違を見出すことができなかったのに対して、SB 系ダイオードにおいては容量-電圧および後述する電流-電圧特性に有意な相違が認められた。以下に述べる ASB 系ダイオードの Zn 雰囲気中での熱処理条件は、温度として 700~750°C、時間を 1~48 時間に選んだ。

図 6.8 は、同一の試料から製作した SB-751 および ASB-752~754 の容量-電圧特性である。熱処理を施していない SB-751 が $1/C^2 \propto V_a$ に従っているのに対して、熱処理した ASB 系ダイオードはすべて、容量の電圧依存性が小さくなっている。すなわち ASB 系ダイオードにおける遷移領域は、その不純物濃度あるいはトラップ濃度が変化したと考えられる特性を示している。このことは、熱処理によって界面近傍の結晶状態はほとんど変化しないという E.M.X. に対して、界面近傍の電気的性質は熱処理によって変化を受けることを示すものである。
の観測結果

[†] 界面近傍における混晶層の組成は第 3 章で明らかにされたように必ずしも一様ではない。さらに、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ および $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ の各組成に対する比誘電率も不明である。しかしながら s 層が一様な組成の混晶層から成立ち、しかも比誘電率 ϵ_r が組成 x に比例して変化するものと仮定して、 $C = \epsilon_0 \epsilon_r S/d$ なる関係から s 層の幅 d を求めることができる。

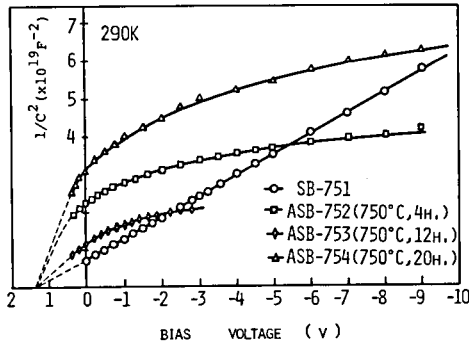


図 6.8 SB系ダイオードの容量－電圧特性に及ぼす熱処理の影響 (測定周波数, 1MHz)

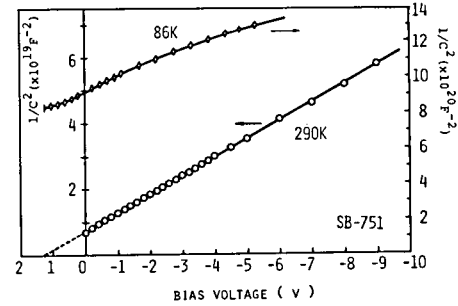


図 6.9 SB系ダイオードの容量－電圧特性の温度依存性 (測定周波数, 1MHz)

以上述べてきた容量－電圧特性は室温における測定結果であるが、一般に上述したダイオードの低温における特性は室温に比べ著しい相違を示した。図 6.9 は、SB-751 における容量－電圧特性の温度依存性である。室温においては $1/C^2 \propto V_a$ に従うが、86K では容量は著しく減少し、かつ印加電圧依存性も小さくなる。さらに、室温における零バイアス接合容量は図 6.10 に示すように、周波数の増大とともに減少する。これらの温度依存性および周波数依存性から、これらのダイオードの遷移領域に、空間的にもエネルギー的にも分布したトラップが存在することがわかる。

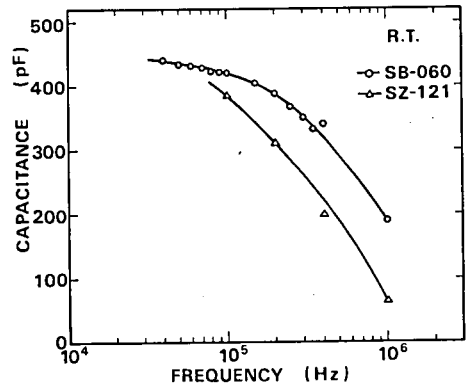


図 6.10 SBおよびSZ系ダイオードの零バイアスにおける接合容量の周波数依存性

6-4-2 エネルギーバンド構造

以上述べてきたように、Ⅲ-Ⅴ族化合物間ヘテロ接合の遷移領域の形状は、一般に複雑であるので正確なエネルギーバンド構造を提示することは困難であるが、実験結果を基礎にするならば、つぎのようにして近似的なエネルギーバンド構造を求めることができる。

SP系ダイオードにおいては、界面近傍に様な組成比の $Zn_xCd_{1-x}Te$ 混晶で構成された s 層を仮定する。また CdTe および ZnTe 側のフェルミエネルギー δ_1 および δ_2 を各々の室温におけるキャリア濃度 n および p から次式によって求める。

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\delta_1/kT) \quad (6.18)$$

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\delta_2/kT) \quad (6.19)$$

ここに m_n^* および m_p^* はそれぞれ CdTe の電子および ZnTe の正孔の有効質量である。こうして求めた δ_1 と δ_2 および表 3.6 に示した物理定数を参照すると、図 6.11 に示したいわゆる p-s-n 構造のヘテロ接合に対するエネルギーバンド構造が得られる。このエネルギーバンド構造は、6-3-4 で述べるように、電流-電圧特性が高抵抗層を流れる空間電荷制限電流機構で説明できることを支持する。

一方 SB 系ダイオードは、その容量-電圧特性が室温で近似的に $1/C^2 \propto V_a$ に従うことから、階段型ヘテロ接合となっていると考えられ、図 6.12(a) のようなエネルギーバンド構造が得られる。SP 系ダイオードの場合と同様な方法で δ_1 および δ_2 を求め、さらに、不純物濃度 N_{D1} および N_{A2} が、それぞれの室温におけるキャリア濃度に等しいと仮定し、代表的な試料について (6.

2) 式によって V_{D1} および V_{D2} を求めた。しかしながら、容量に周波数依存性が存在すること、また低温において容量が著しく小さくなりかつその電圧依存性が小さくなる等の実験結果は、界面準位の影響を無視し得ないことを示している。界面準位が両半導体の格子定数の不對結合のみによって形成されるものと仮定すれば、(111) 面内の不對結合表面密度 ΔN_s は、それぞれの格子定数 λ_1 および λ_2 として

$$\Delta N_s = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \quad (6.20)$$

で与えられ、²¹⁾ $\lambda_1(\text{ZnTe}) = 6.1037 \text{ \AA}$ および $\lambda_2(\text{ZnSe}) = 5.6687 \text{ \AA}$ を代入すると、 $\Delta N_s \cong 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となる。この値は、Ge-GaAs および Ge-Si ヘテロ接合における (111) 面内のそれぞれの不對結合表面密度 8.9×10^{11} および $6.34 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ に比べてきわめて高い。J. Bardeen²²⁾ は、金属-半導体接触で表面準位密度が 10^{13} cm^{-2} 以上になると、接合特性は金属自体の性質にはほとんど無関係に、表面準位によって支配されるとしている。これがそのまま考えているヘテロ接合にも適用できるとすれば、 $\Delta N_s \gg 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であるので、界面準位はその特性に大きな影響をもたらすことになる。図 6.12(a) は、界面準位を考慮に

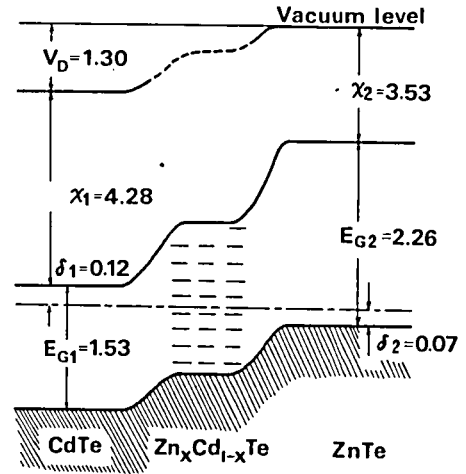


図 6.11 SP 系 ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合のエネルギーバンドモデル 単位は eV

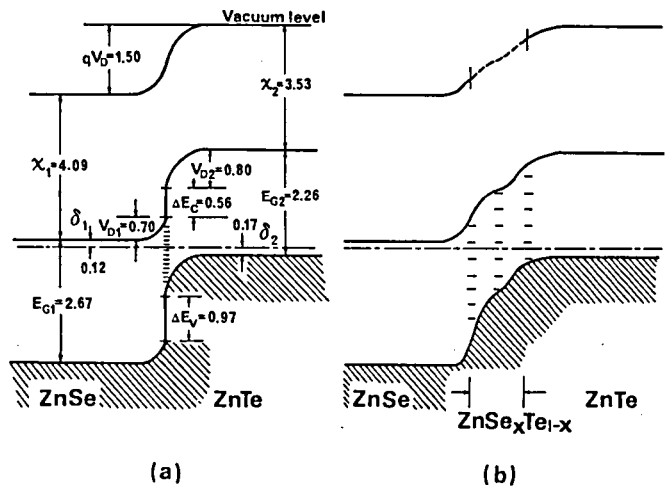


図 6.12 ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合のエネルギーバンドモデル 単位は eV
(a) 界面準位の存在した階段型ヘテロ接合
(b) 界面準位の存在した混晶層を含むヘテロ接合

入れた階段型 p-n ヘテロ接合のエネルギーバンド構造である。また図 6.12(b)には、トラップ準位を含むある幅をもった $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶層から成立つ p-s-n 構造のエネルギーバンド構造を示した。

このように、SB 系ヘテロ接合のエネルギーバンド構造は近似的に図 6.12(a)で、また SZ 系ヘテロ接合は図 6.12(b)で表わし得ると考えられる。他方 ASB 系ヘテロ接合は、これらの中間に位置した構造を持っていると推定される。

6-4-3 電流-電圧特性

p 型 ZnTe 側を正にバイアスした場合を順方向として、ダイオードの電流-電圧 ($I-V$) 特性を求めると、SP 系ダイオードでは、図 6.13 に示すようになる。一般に SP 系ダイオードでは元の試料のエピタキシャル成長温度が高いほどダイオードの順方向立上り電圧は界面の高抵抗層の増大を反映して大きくなる。一方 SB および SZ 系ダイオードは両者とも、エピタキシャル成長温度が相異していても順方向立上り電圧にほとんど大きな相異はなく、0.9~1.5 V の範囲であった。このことは、後述するように電流がトンネル機構によって支配されることを示唆している。図 6.14 は SB 系ダイオードの $I-V$ 特性の代表的な例である。

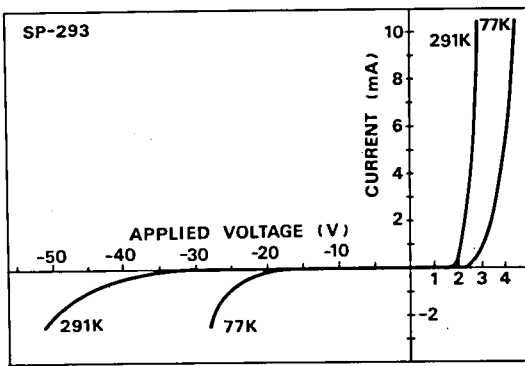


図 6.13 SP 系ダイオードの 77 および 291K における電流-電圧特性

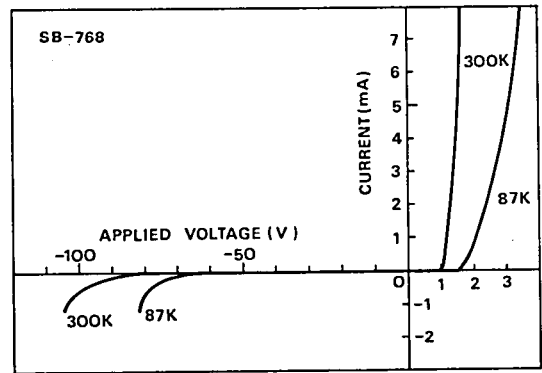


図 6.14 SB 系ダイオードの 87 および 300K における電流-電圧特性

図 6.15 および 6.16 は、それぞれ代表的な SP 系ダイオードの順および逆方向の $I-V$ 特性を両対数目盛で表わしたものである。順方向特性は前章の ZnTe MIS 型ダイオードの特性と一致した傾向を示し、電流輸送機構が空間電荷制限電流によって支配されていることを示唆している。いま、図 6.11 に示したように、s 層が一様な半絶縁性の p 型 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 混晶層から構成されているものとすれば、低注入領域においては正孔注入による空間電荷制限電流が流れていると見做し得る。また $I \propto V_a^2$ の高注入領域では、後述するように EL 発光が観測されることから、 ZnTe MIS ダイオードの場合と同じように、この領域は複注入領域であると考え得る。他方逆方向特性は図 6.16 のように低電圧領域では $I \propto V_a$ に従い、やがて降伏現象が生じる。高電圧領域における $I \propto V_a^n$ ($n > 1$) 特性は、ツェナー機構またはなだれ機構によるものと思われる。

つぎに SB および SZ 系ダイオードの $I-V$ 特性をそれぞれ図 6.17 および 6.18 に示す。これらの図において特徴的なことは、順方向の $d \log I / dV$ が一定、すなわち α を温度に依存する定数として $I \propto \exp(\alpha V_a)$

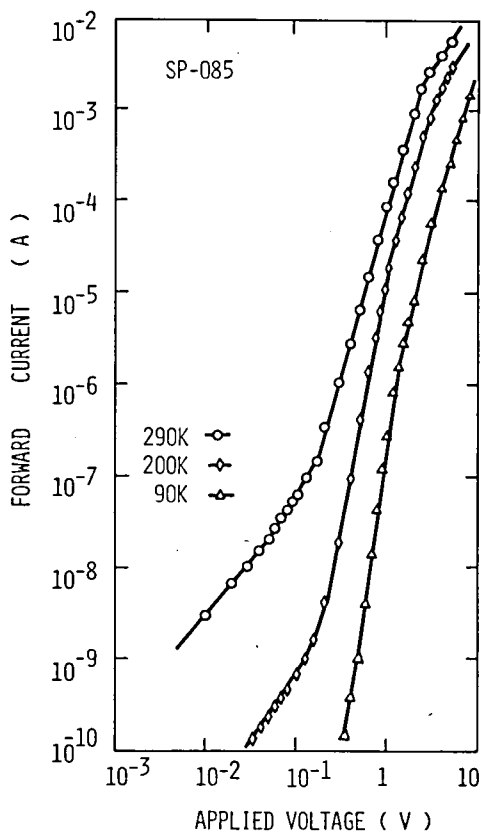


図 6.15 SP系ダイオードの順方向 $\log I - \log V$ 特性

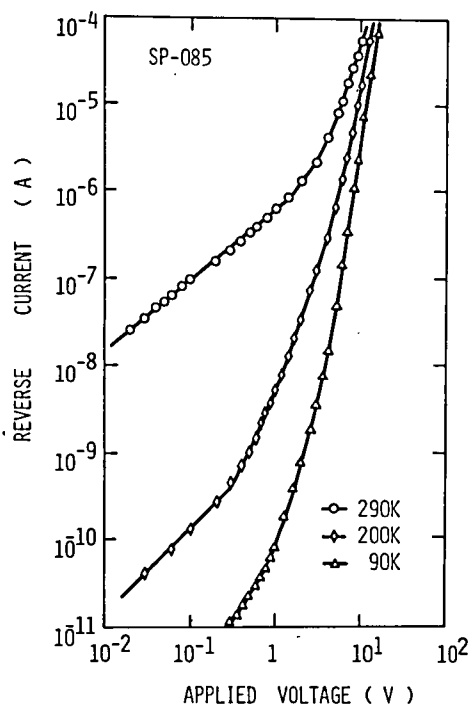


図 6.16 SP系ダイオードの逆方向 $\log I - \log V$ 特性

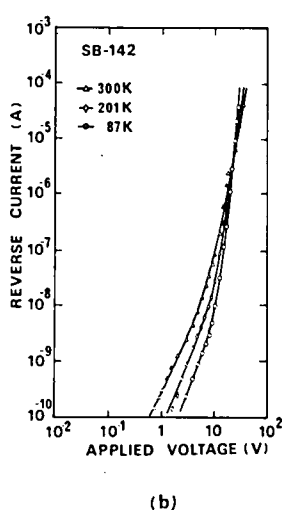
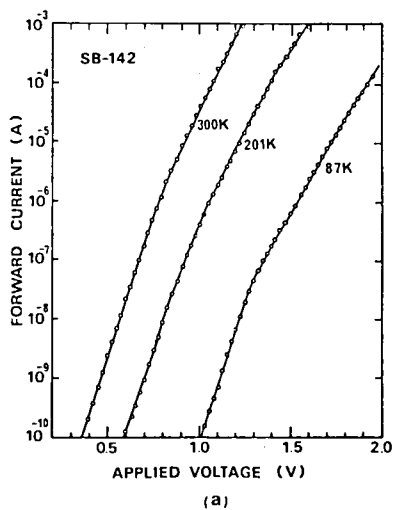


図 6.17 SB系ダイオードの(a) 順方向, および(b) 逆方向における電流-電圧特性

と表わせることであり、(6.15)式から予想される特性に一致して、電流がトンネル電流によって制限されていることを示している。また逆方向特性も、高逆バイアスのもとで $I \propto V_a^n (n > 1)$ の累乗の法則に従い、(6.17)式によって与えられたツェナーモデルで説明し得る。一方 ASB 系ダイオードも、良好な整流性を示すが図 6.19 (a) および (b) に示す室温における順および逆方向特性からわかるように、SB 系ダイオードに比べて、同じバイアス電圧に対する電流が大きい。また図 6.20 に示したように、熱処理を施した試料から製作したダイオードでは、逆耐電圧も熱処理時間の増大とともに減少する。図 6.19 ~ 20 に示した各ダイオードの接合面積の平均値からのばらつきは $\pm 5\%$ 以内であるので、これらのダイオードの I - V 特性の相異は、第 3 章において述べたように、熱処理による n 型 ZnSe 基板結晶の電子濃度の増大に基づくものと考えられる。さらに、ASB 系ダイオードの I - V 特性における特徴は、順方向電流-電圧特性の温度依存性である。すなわち、 $I \propto \exp(qV_a/\eta kT)$ とおくと、 10^{-7} A 以下の電流領域では測定したすべての温度で η がほぼ一定で、図 6.21 に示す例では $\eta \cong 3.0$ である。 10^{-7} A 以上の電流領域では、大体において各温度ともほぼ $I \propto \exp(\alpha V_a)$ の形に表わせる。このことは順方向電流が低バイアス領域では再結合電流によって制限され、高バイアス領域ではトンネル電流によって制限されるとするモデルによって説明し得ることを示すも

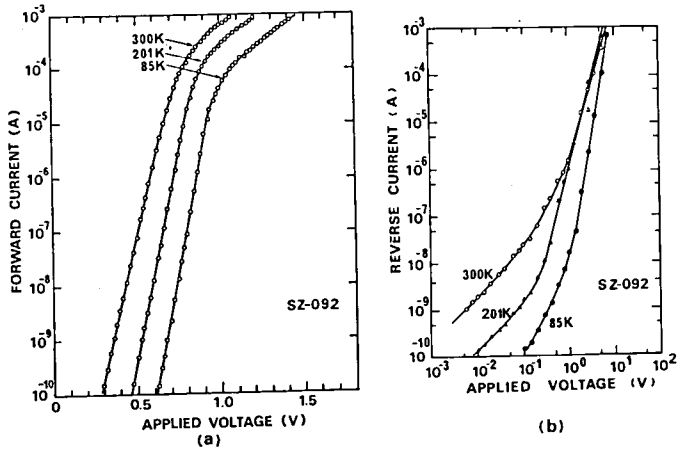


図 6.18 SZ系ダイオードの(a) 順方向、および(b) 逆方向における電流-電圧特性

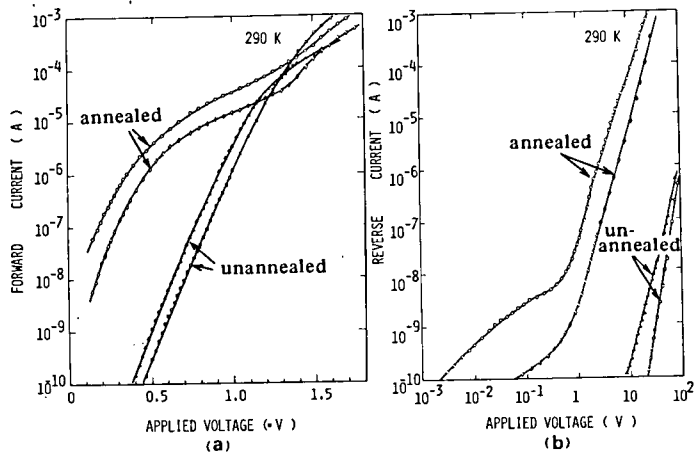


図 6.19 SB系ダイオードの電流-電圧特性に及ぼす熱処理の影響 (a): 順方向特性, (b): 逆方向特性

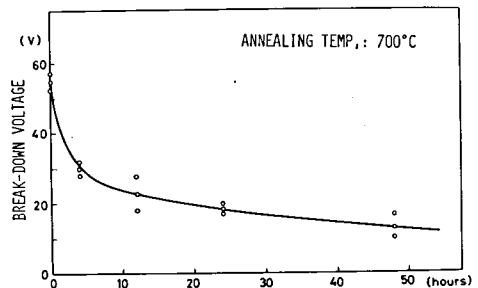


図 6.20 SB系ダイオードの逆耐電圧の熱処理条件による変化 (ここに逆耐電圧は逆方向電流が0.5mA流れる電圧で定義した)

のであり、このような特性は熱処理による界面の固溶化によって界面準位の濃度が減少したことに基づくと考えられる。

さて、順方向バイアスをさらに上昇させた場合の代表的なSB系ダイオードのI-V特性を図6.22に示す。この図からわかるように、高い順方向バイアスの下ではI-V特性は指数関数的よりもむしろ累乗の法則に従う。室温においては、 $I \propto V_a^{1.2}$ の関係があるが、77Kではバイアス電圧の増加とともに $I \propto V_a^2$ から $I \propto V_a^3$ の関係に移行する。この図の印加電圧領域では、後述するようにEL発光が観測されることから、室温および77Kで、少数キャリアの注入が生じていると考えられる。

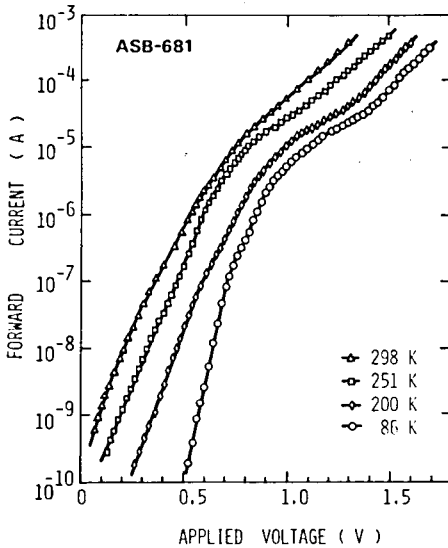


図 6.21 ASB系ダイオードの典型的な電流－電圧特性。約 10^{-7} A 以下の電流領域で、電流は $\exp(eV_a/\eta kT)$: $\eta \cong 3.0$ に比例する。

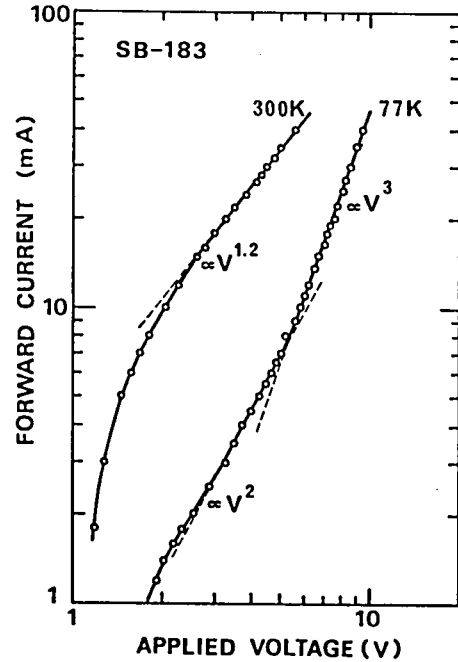


図 6.22 SB系ダイオードの高順バイアス下における電流－電圧特性の代表例

6-4-4 電流輸送機構に関する検討

上述の電流－電圧特性から、本研究におけるヘテロ接合は拡散モデルによっては説明し得ないことがわかる。ZnTe-CdTe ヘテロ接合は、界面近傍に存在する厚い高抵抗層のために、主として空間電荷制限電流が順方向 I-V 特性を支配していると考えられる。一方、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合において観測された I-V 特性は、トンネル電流が関与していることを示唆しており、拡散電流はほとんど順方向 I-V 特性に寄与していないと思われる。いま、拡散電流の最大値を見積るために(6.9)式で $X=1$ とおき、その他の諸定数を図6.12のバンド構造から与えて計算すると、得られる電流値は実験値に比べてはるかに小さい。また、拡散モデルによると順方向電流の温度依存性はきわめて大きくなり、実験結果と著しい相異を示す。²³⁾ 一方、全順方向電流がトンネル電流によって制限されると仮定して、(6.15)式を図6.18に示したSZ系ダイオードのI-V特性の計算に適用する。実験値と計算値とを一致させるためには m を電子の静止質量として、 $m^* = 0.017m$

でなければならない。図 6.23 は、(6.15)式における m^* をこの値にとり、他の定数は実験曲線に合致するように仮定して得た計算曲線を示す。²³⁾ これから、トンネル電流によって順方向電流が支配されるとするモデルで実験結果をよく説明できることがわかる。(6.15)式の m^* は ZnTe における禁制帯中の電子の有効質量であるが、この値は不明なため伝導帯の電子の有効質量で近似されると仮定すると、 $m^* = 0.09 \sim 0.17 m^{24)}$ であり、上述の m^* はこの値より約 1 桁小さい。 $d \log I / dV$ の傾斜がさらに小さい場合(たとえば図 6.17 や図 6.21 の場合)には、 m^* の値はもっと小さくなる。A. R. Riben 等¹³⁾ は、多段階トンネル機構が支配的な場合に m^* が小さくなるとしている。

逆方向特性については、(6.17)式を用いて計算した理論曲線は高バイアス領域で実験結果とよく一致し、²³⁾ ツェナー電流が逆方向の電流を支配していると考え得る。

先述したように、EL 発光が観測される高順方向バイアス領域の $I-V$ 特性は、 $I \propto V_a^n (n \geq 1)$ という関係に従う。このことは、電流輸送機構が順方向バイアスの増加とともに、再結合-トンネル機構から別の機構に移移することを示している。すなわち、室温では V_a が 2.5 ~ 3.0 V 以上のバイアスで近似的に $I \propto V_a$ に従うが、77 K では界面近傍に生じた高抵抗層への複注入電流が支配的となってくるものと思われる。一般に複注入領域では、 $I \propto V_a^2$ に従ういわゆる 2 キャリアの再結合電流 (two-carrier recombination-limited current) が流れ、さらにバイアスを増大して注入量を増加すると、いわゆる 2 キャリアの空間電荷制限電流 (two-carrier space-charge-limited current) が、 $I \propto V_a^3$ に従って流れる。²⁵⁾ 図 6.22 の $I-V$ 特性は、この複注入電流モデルによる特性と一致する傾向を示しており、高バイアス領域における ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の低温における $I-V$ 特性が、複注入電流によって支配されているとの推論は妥当であると考えられる。

6-5 電気的特性に関する考察

以上のように、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の電流輸送機構は、順方向の低バイアス領域では再結合-トンネルモデルによって、また逆方向においては、ツェナーモデルで説明し得る。一方、ZnTe-CdTe ヘテロ接合の場合は、順方向電流は空間電荷制限電流によって支配されており、また逆方向はツェナー機構による考え得る。いずれのヘテロ接合においても逆方向特性は、高バイアス状態で、なだれ破壊と考えられる特性がしばしば観測された。順方向の低バイアス領域における電流-電圧特性が ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe ヘテロ接合で異なる原因は現段階では明確ではないが、これまでに得られた実験結果を基礎にするならば、以下のように定性的に理解することができる。

ZnTe-CdTe 系ではⅥ族元素 Te が共通なヘテロ接合系であるのに対して、ZnTe-ZnSe 系では、Ⅲ族元

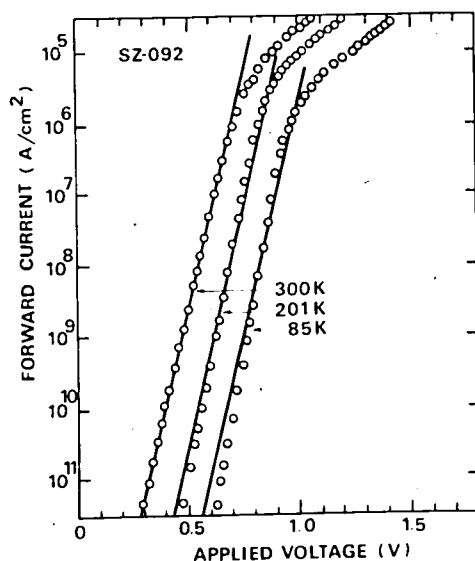


図 6.23 SB系ダイオードの電流-電圧特性の実験値 (○印) とトンネル制限電流の計算曲線 (実線) との比較

素 Zn が共通のヘテロ接合系である。第 3 章において示したように、ZnTe-CdTe ヘテロエピタキシャル成長温度は、ZnTe-ZnSe のそれよりかなり低いにもかかわらず、混晶層の幅は一般に前者の方が大きい。この事実は、これらの II-VI 族化合物半導体における II 族元素の相互拡散係数が VI 族元素の相互拡散係数に比べて、きわめて大きいことを意味している。²⁶⁾ このような理由で ZnTe-CdTe ヘテロ接合が、幅広い半絶縁性の混晶層を形成し易いと考えれば、I-V 特性を理解することができる。他方、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合では界面近傍の混晶層の幅は、SZ 系ダイオードで高々 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ であり、上述した ZnTe-CdTe ヘテロ接合に比べて一般に小さい(表 3.6 参照)。また、階段型ヘテロ接合となっていると仮定した場合の界面における不對結合表面密度は、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合で約 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ に対して、ZnTe-CdTe ヘテロ接合で約 $7\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ であり、後者の方が小さい。混晶層の幅や不對結合表面密度の比較だけでは判断できないが、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合においては一般に混晶層の幅が薄く、かつ界面準位濃度が比較的大きいため、これらの準位を介したトンネル電流が支配的になるものと考えれば、低順バイアス領域での ZnTe-CdTe ヘテロ接合との I-V 特性の相異が理解できる。

以上述べてきたように、ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合においては正孔注入による空間電荷制限電流が、また ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合ではトンネル電流がそれぞれ低い順バイアス領域で支配的になることは、いずれも EL 発光の効率を決定する少数キャリア注入効率を低下させる原因となる。逆方向特性は、界面準位を介したツェナーモデルによって説明し得るが、電流が 0.5mA 以上で EL 発光が観測されることは、このような逆バイアス領域では、マイクロプラズマを伴うなだれ降伏が支配的であることを示している。

6-6 発光特性

6-6-1 発光スペクトル

本研究における ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合 (SP 系) ダイオードおよび ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合 (SB, SZ および ASB 系) ダイオードは、順および逆方向バイアスのもとで EL 発光を呈する。SP 系ダイオードの室温における発光は赤外領域にあり、またその発光強度はきわめて小さいが、77K では赤色の比較的強い EL を呈する。一方、SB, SZ および ASB 系ダイオードは、室温においても黄色あるいは赤色発光が生ずる。逆方向バイアスにおける EL は、一般に小さいスポット状の発光であり、一様な発光を示さないが、これは第 5 章においても述べたように、マイクロプラズマによる発光と考えられる。これに対して順方向バイアスでは、接合領域全体に一樣に発光するものと、細かいスポット状の集合として発光するものがあり、後者は界面の結晶状態があまり良好でない SZ 系ダイオードでふつうに観測される。暗室内において、肉眼で EL 発光を認める臨界電圧はダイオードの種類および温度によって異なるが、SB, SZ および ASB 系ダイオードの場合には、室温で約 $1.0\sim 1.3\text{V}$ 程度であり、また 77K では $1.5\sim 1.8\text{V}$ 程度である。しかし、ASB 系ダイオードの中には、77K で 5V を越える発光臨界電圧を示すものもある。その場合の電流はかなり小さく、 $100\ \mu\text{A}$ 以下で発光が観測される。

以下に、順方向バイアスにおけるヘテロ接合の EL について述べる。EL 発光スペクトルの測定には、すべて図 5.7 に示した測定系を使用した。ジュール熱によるダイオードの特性変動を避けるため、測定に際しては幅 $10\sim 250\ \mu\text{sec}$ 、繰返し周波数 $1000\sim 250\text{Hz}$ のパルス電圧を印加した。77K での測定は、図

5.8に示したデュワー瓶に液体窒素を入れ、Cu ヒートシンクに取り付けたダイオードを直接浸して行い、ヘテロ接合における禁制帯幅の広い方の物質を通して発生する EL を分光測定した。

① ZnTe-CdTe p-n ヘテロ接合の発光スペクトル

SP系ダイオードの77Kにおける順方向バイアス下の代表的な EL スペクトルを図 6.24 に示す。発光ピーク波長は約 8400Å (1.47 eV), 約 7650Å (1.62 eV), および約 6600Å (1.88 eV) にある。最も低エネルギーの発光は、n-CdTe 例からの発光であり、R. Ishikawa 等²⁷⁾により報告されている CdTe p-n 接合ダイオードの77Kにおける発光ピークと一致している。この発光帯は、注入された正孔が CdTe の浅いアクセプター準位にトラップされ自由電子と再結合する際に生ずる発光であると考えられる。約 7650Å の発光ピーク波長は、3-3-4 で述べた CdTe-ZnTe ヘテロ接合の基板結晶 ZnTe 表面の77Kでの PL の発光ピーク波長と一致している。PL 発光は、ZnTe 基板結晶への Cd の拡散で形成される混晶層からの発光と考えられるため、この場合の EL ピークも界面近傍の混晶層からの再結合発光と考え得る。他方 6600Å の赤色発光ピークは 4-6 で述べた ZnTe における O の等電子的トラップによる励起子発光ピークと一致する。しかしながら ZnTe に P をドーピングした結晶を使用していること、および PL 測定でこの赤色ピークが観測されなかったことを考慮すると、この赤色 EL 発光帯はヘテロ接合の界面近傍における混晶層からの発光であるとも考えられる。室温では、赤外領域に EL 発光帯が現われるが、その強度は著しく小さいので、有意なスペクトル測定を行うことができなかった。

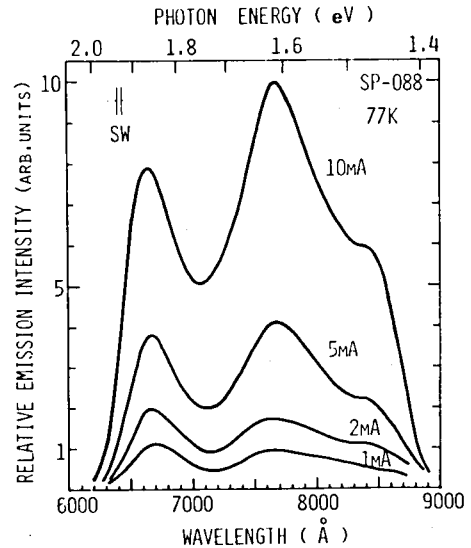


図 6.24 SP系ダイオードの77Kにおける典型的な EL スペクトル

② ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合の発光スペクトル

ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合ダイオードは、一般にダイオード素材となる試料の成長条件によって異なる EL スペクトルを呈する。図 6.25 は、代表的な SZ系ダイオードの300 および 77Kにおける順方向 EL スペクトルである。室温においては、約 6080Å (2.04 eV) にピークを持つ幅広い発光帯と 4730Å (2.62 eV) にピークを持つ弱い青色発光帯が現われるが 77Kにおいては、通常 3つの発光帯が現われる。すなわち室温での 2.04 eV に対応する 6260Å (1.98 eV) にピークを持つ赤色発光帯 (L_1)[†], 5350Å (2.32 eV) にピークを持つ緑色発光帯 (L_2) および室温での 2.62 eV に対応する 4590Å (2.70 eV) にピークを持つ青色発光帯

† 室温でのピーク波長は 77K でのそれより短波長側にあるが、後述するようにこの発光帯は自己活性ルミネッセンスによるものである。このようなピーク波長の温度依存性は、ZnS や ZnSe 等で見出されている。^{28, 29)}

(L_3)である。しかしながら、いくつかのSZ系ダイオードにおいては77Kで上記の3つの発光帯の他に L_3 発光帯と同程度の強度をもち、 4460\AA (2.78 eV)にピークを持つ発光帯(L_4)が現われる。SB系ダイオードの室温における発光スペクトルは、一般にSZ系ダイオードのそれと類似しているが、その最大のピーク波長は、 $6100\sim 6400\text{\AA}$ ($2.03\sim 1.94\text{ eV}$)の範囲にあり、ダイオードによって幾分ばらついている。SB系ダイオードは77Kで強いEL発光を呈し、図6.26に示すようにSZ系ダイオードにおける L_1 、 L_2 あるいは L_3 のいずれか一つに対応した発光帯がきわめて支配的に現われる。すなわち、赤色発光ダイオード(SB-15系)の場合は 6370\AA (1.95 eV)に単一の赤色発光ピークを持ち、緑色発光ダイオード(SB-14系)の場合は 5320\AA (2.33 eV)の緑色発光ピークのほかに、通常 6300\AA (1.97 eV)付近にピークを持つ小さな赤色発光帯を伴う。また青色発光ダイオード(SB-18系)では 4590\AA (2.70 eV)に急峻なピークを持つ青色発光帯のほかにきわめて小さい緑色帯と赤色帯を伴う。 4590\AA の発光ピークの低エネルギー側には、通常ZnSeにおけるLOホノンエネルギーに対応した間隔で副ピークがいくつか現われる。多くのSB系ダイオードの77KにおけるELは、光色により赤、緑、青の3つの種類に分類できる。

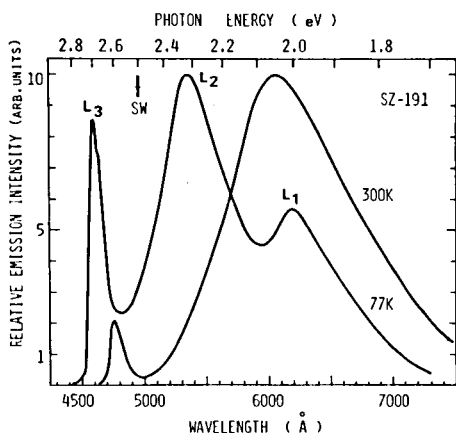


図 6.25 SZ系ダイオードの77および300Kにおける典型的なELスペクトル

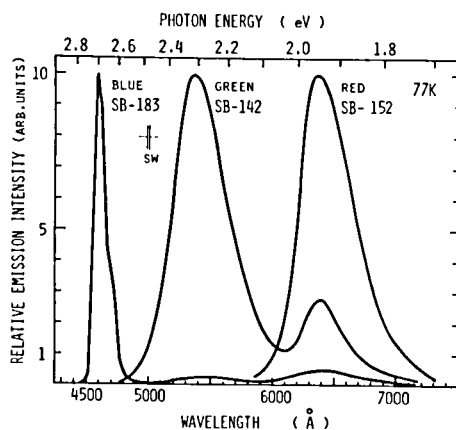


図 6.26 77Kにおいて青色、緑色あるいは赤色発光を示す代表的な3つのSB系ダイオードにおけるELスペクトル

6-6-2 発光特性に及ぼす熱処理の影響

SZおよびSB系ダイオードにおいては、一般に室温におけるEL発光強度は小さい。しかしながらZn雰囲気中で熱処理を施した試料を素材として製作したASZあるいはASB系ダイオードのEL発光強度は、SZあるいはSB系ダイオードのそれに比べて改善されることがわかった。これは、ASZやASB系ダイオードの赤色発光帯の強度がSZやSB系ダイオードの場合より増大することに原因している。図6.27は、SB系緑色発光ダイオードを例にとり77Kにおける緑色および赤色発光帯の相対的強度が熱処理によって変化する様子を示したもので、熱処理時間の増大とともに緑色発光帯に比較して赤色発光帯の強度が増加している。室温においてはASBおよびSB系ダイオードの発光スペクトルの形状にはほとんど差異がないが、発光強度は前者の方が大きい。

ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の熱処理によって現われる効果は、以上の実験結果から主としてつぎの2点であることがわかった。その一つは、とくにBi 溶媒から成長させた試料における基板 ZnSe の電氣的特性が成長前の特性にまで回復する効果であり、いま一つは、界面状態に現われる効果である。後者に関しては、E.M. X. による観測結果からは、界面の結晶状態の熱処理による著しい相異を見出せなかったものの、界面近傍で熱処理により形成される $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶層に基づくとみられる接合容量特性、ならびに界面準位濃度の減少によると考えられる電流-電圧特性が得られた。このような熱処理効果を基礎にすれば、上述した EL 発光強度の増加は、キャリア濃度の増大や界面準位の減少によるトンネル電流成分の減少等によるものとして説明できる。また、赤色帯が顕著に増大することは、熱処理によって Cu 等の赤色発光中心濃度が増大することに起因しているものと考えられる。

6-6-3 発光強度の電流依存性と外部量子効率
ヘテロ接合ダイオード EL 発光強度の電流依存性は、図 5.13 に示した積分球による測定系あるいは、EL 発光を直接光電子増倍管に導入する測定系を併用して測定した。一方、外部量子効率も、すべて積分球を用いて測定した。

図 6.28 は、SP 系ダイオードの 77K における代表的な EL 発光強度の順方向電流依存性を示したもので、発光強度 L は順方向電流 I に対して $L \propto I^{1.1}$ に従っており、SP 系ダイオードの電流輸送機構が EL が観測される領域では複注入領域に入っていることを考えれば、前章で述べたモデルから期待される特性と一致する。

つぎに、ZnTe-ZnSe ヘテロダイオードにおける L - I 特性は、一般に室温においては $L \propto I$ という関係にあるが、77K においては図 6.29 に示したように、

ダイオードによって異なった特性を示す。すなわち、SZ-13、SB-143 および SB-152 においては、 L

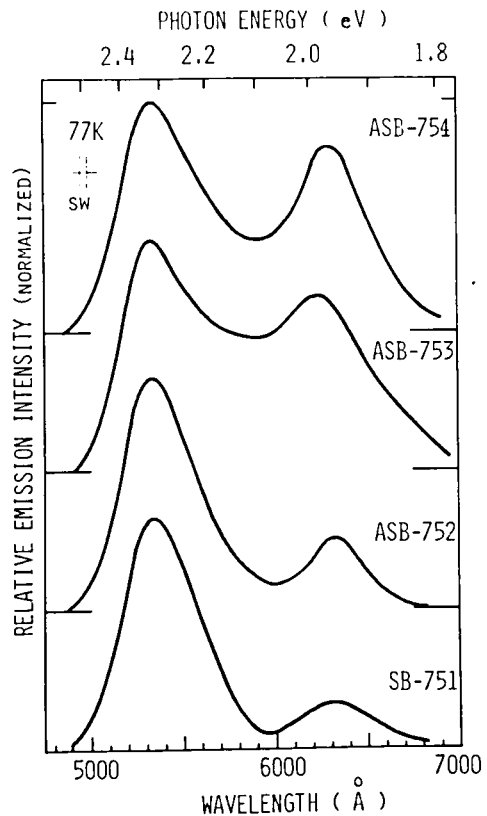


図 6.27 EL 発光スペクトルに及ぼす Zn 雰囲気中の熱処理の影響 (SB 系ダイオード)

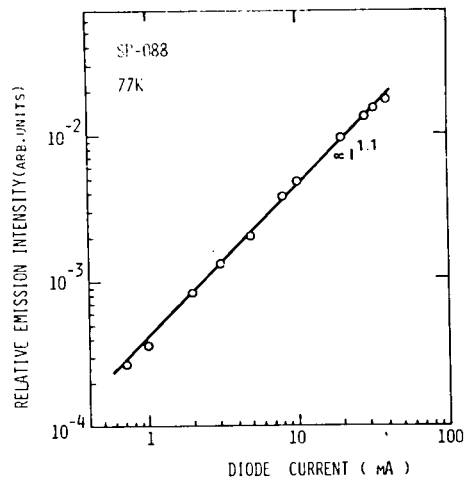


図 6.28 SP 系ダイオードの 77K における EL 発光強度対順方向電流の関係

はほぼ I に比例しているが、SB-183 では低電圧領域で $L \propto I^3$ 、高電圧領域で $L \propto I^{1.6}$ に従っている。77K における $L \propto I$ の関係は、SP 系ダイオードと同様、高注入領域では複注入電流が支配的であることによる。室温における高注入領域での $I-V$ 特性は図 6.22 に示したように、注入電子電流 I_e が全電流 I に比例するので $L \propto I$ という関係になる。青色 EL の $L-I$ 特性は複雑で、現段階では説明できず、今後の研究に待たねばならない。

さて、順方向バイアスのもとでの EL の外部量子効率 η_{ext} は、ZnTe-CdTe ヘテロ接合ダイオードでは 77K で 10^{-5} 程度の値を示した。一方 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードにおいては、一般に SB 系ダイオードの方が SZ 系ダイオードよりも高い効率を示したが、これは SZ 系ダイオード素材試料の方が成長温度が高いため、界面に多結晶状の $ZnSe_xTe_{1-x}$ 混晶層が比較的厚く存在し、この層内でのトラップ準位を介しての非輻射再結合の割合が大きいことに基づくものと考えられる。熱処理を施した ASB 系ダイオードにおいては、赤色発光帯強度が増大するので、外部量子効率の改善がみられたが、それでも室温における効率の最大値は約 5×10^{-5} でかなり低い。一方、77K では、SB 系ダイオードの最大外部量子効率は青色 EL で 2×10^{-3} 、緑色 EL で 10^{-4} 、また赤色 EL で 4×10^{-3} であった。また、SZ 系ダイオードでは約 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ であった。

以上のように、本研究におけるヘテロ接合の EL 外部量子効率は低く、満足すべき値は得られなかった。これは、すでに述べてきたように両物質の格子定数および熱膨張係数のミスマッチのため、接合の遷移領域が複雑な様相を呈することが、最大の原因と思われる。しかしながら、とくに ZnTe-ZnSe ヘテロ接合において、77K で 2×10^{-3} という比較的高い青色 EL 効率を示すことは注目に値する。

6-6-4 ホトルミネッセンス測定による発光機構の検討

SP 系ダイオードの EL 発光スペクトル (図 6.24) と PL スペクトル (図 3.23) との対応関係から、77K における 1.47 eV の EL 発光ピークは CdTe 側への正孔注入による発光によるものと考えられ、また 1.62 および 1.88 eV の EL 発光ピークは $Zn_xCd_{1-x}Te$ 混晶層からの発光によるものと推定される。これに対して、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の場合、ZnTe 側あるいは混晶層からの発光と考えられる EL スペクトルは存在しない。すなわち、成長層 ZnTe を完全に取除いたあとの基板 ZnSe の界面側表面における PL スペクトルは、77K および室温ともに一般に EL スペクトルとよい一致を示す。たとえば、図 6.30 は青色発光を示すダイオード素材試料の基板 ZnSe における PL スペクトルであって、図 6.26 に示した EL スペクトル

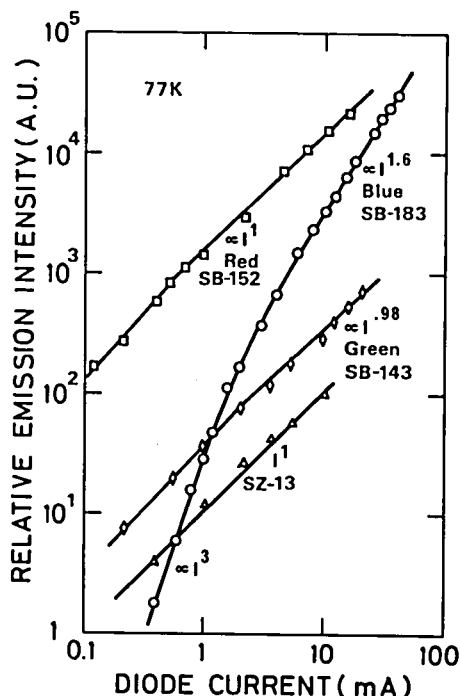


図 6.29 ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合における 77K での EL 発光強度対順方向電流の関係

ルときわめてよく一致している。これらのPL測定結果は、ZnTe-ZnSeヘテロ接合におけるELがZnSe側で生じていること、すなわちZnSe側への正孔注入によって生じていることを示すものである。

M. Aven等は、ZnSe-Cu₂Seヘテロ接合において、本研究における図6.25に示したSZ系ダイオードのELスペクトルとひじょうによく似たELスペクトルを観測し、³⁰⁾さらに、ZnSe:Cu, Clにおいて、77Kで2.36eVにピークを持つ緑色PLを得ている。³¹⁾またJ. A. Mironov等³²⁾は、ZnSeをSe雰囲気中で熱処理すると、77Kで約2.32eVの緑色ピークが増大することを観測し、この発光帯はZn空孔に関係した中心によるものであると推論した。本研究の場合、ZnTeを取除いたZnSe基板結晶の発光分光分析で、1ppm以下の微量のCuが検出されたので、緑色EL発光帯は、ZnSe中のCu

によるものと考え、このことを検証することにした。ZnSe単結晶をCuClのHCl溶液に浸し結晶表面にCu₂Seを形成させたのち、H₂雰囲気中でCuを拡散させたZnSe単結晶のPLを測定した結果、図6.31に示すように室温においては約1.94eVにピークを持つ幅広い赤色発光帯を持つが77Kではこの赤色発光帯のピークは約1.97eVに移動し、新たに約2.33eVにピークを持つ緑色発光帯が支配的になることがわかった。すなわち、これは図6.26に示した緑色ELスペクトルときわめてよく一致して

おり、緑色ELはCuが関与している

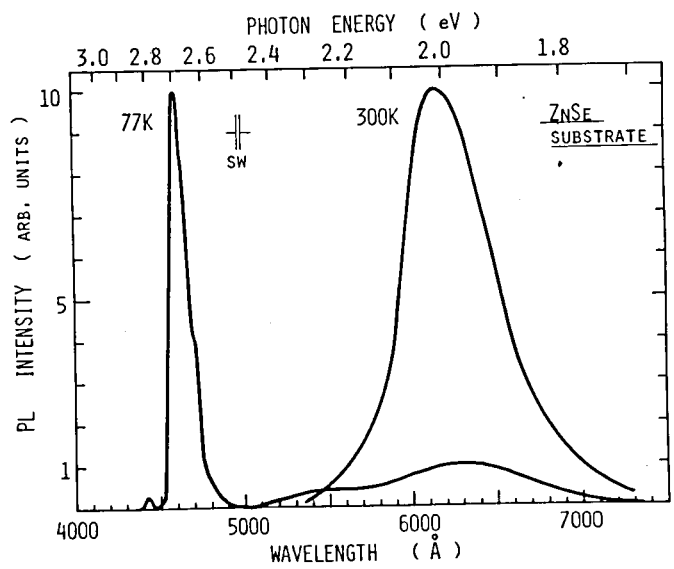


図 6.30 青色ELを示すヘテロ接合素材の基板ZnSe結晶のPLスペクトル(成長層ZnTeを選択エッチによって取除いたZnSe結晶)

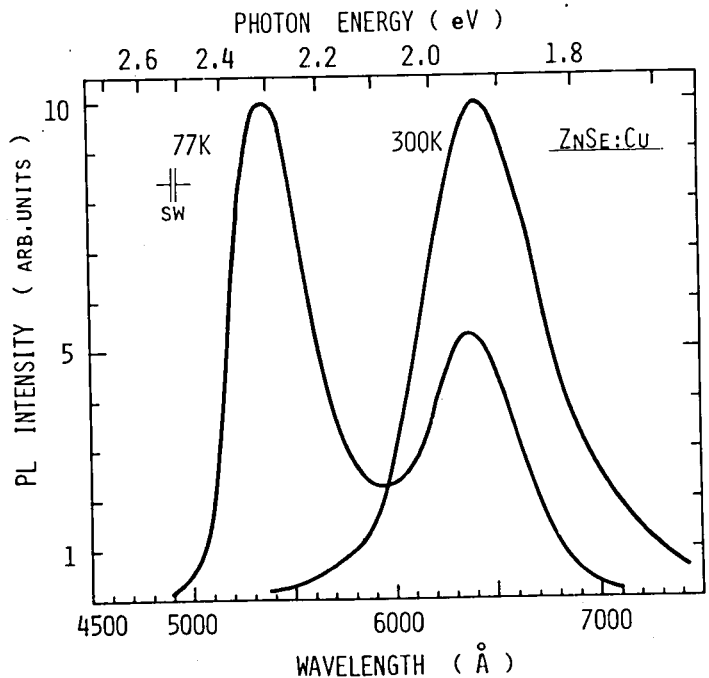


図 6.31 ZnTe単結晶にCu拡散させた場合の結晶表面PLスペクトル

るとみなし得る。ZnSe:Cuのこれらの発光帯は、ZnSにおいて知られている“Cu green”あるいは“high Cu blue”に対応し、伝導帯の電子とCuが作る2つのアクセプター準位に束縛された正孔とのそれぞれの輻射再結合によるものと考えられる。²⁸⁾

さて、ZnSe単結晶の吸収端近傍におけるルミネッセンスについては、いくつか報告されている。^{29, 33, 34)} S. Iida²⁹⁾は、77Kで2.70 eVにピークを持ち、その低エネルギー側にLOホノンレプリカを伴うPLを観測し、これが伝導帯の電子とアクセプターに束縛された正孔との輻射再結合によるものとした。また4.2 Kでは、伝導帯の電子が約26 meVのイオン化エネルギーを持つドナーに束縛され、この束縛電子と上述の束縛正孔とのD-Aペア発光が支配的になることを観測して、アクセプターのイオン化エネルギーを価電子帯の上約100 meVと評価した。本研究においても、いま問題としている2.70 eV発光帯の発光機構を、PLおよびELによって調べた結果、ほぼS. Iidaの結果と一致することが判明した。図6.32および図6.33は、青色EL発光帯 L_3 のそれぞれ77Kおよび32Kにおける発光ピークエネルギーの電流依存性を示し

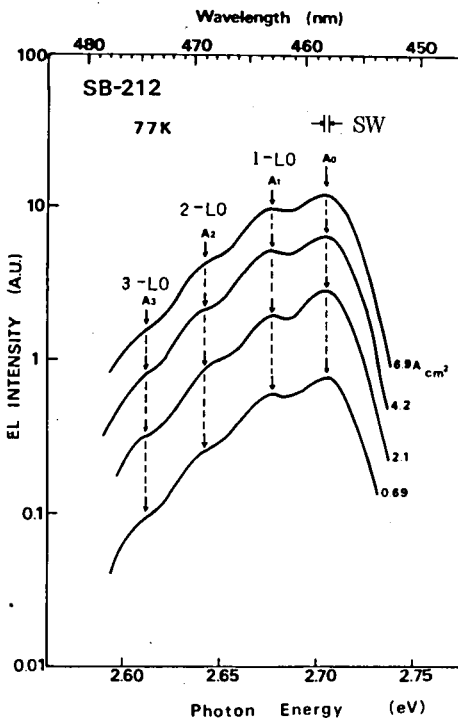


図 6.32 青色EL発光帯 L_3 の77Kにおける順方向電流密度依存性

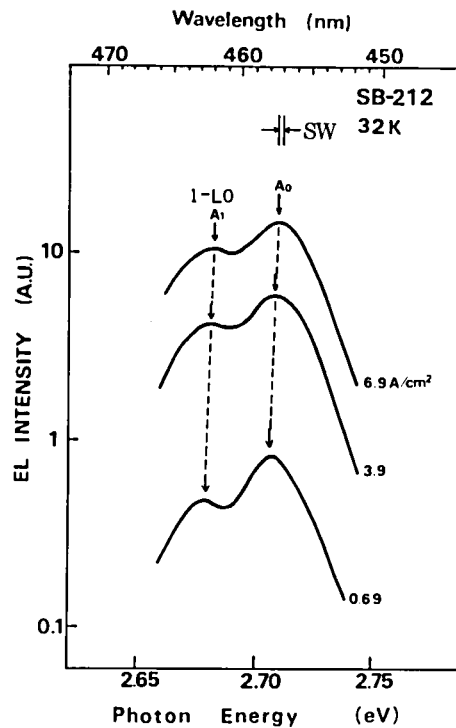


図 6.33 青色EL発光帯 L_3 の32Kにおける順方向電流密度依存性

たもので、32Kでは L_3 のゼロホノン線および1-LOホノン線がともに電流増加とともに高エネルギー側に移動かつ発光帯の半値幅が広がるのに対して、77Kではそれらの発光ピークエネルギーに電流依存性がみられない。さらに図6.34に示すように、 L_3 発光ピーク強度の温度依存性から求まる活性化エネルギーは約93 meVである。他の青色ELを示すダイオードにおける測定結果は、このエネルギーが90~100 meVを示した。以上の結果から、77Kにおける L_3 は、ZnSeにおける伝導帯から約90~100 meVのイオン化

エネルギーを持つアクセプター準位への遷移に基づく発光と考えてよい。

ZnTe単結晶をZn雰囲気中で熱処理すると、室温で約2.03~2.06 eVにピークを持つ、幅広いスペクトルをもつ橙色PLが強くなり、77Kではこのピークは1.97 eVに移動して2.21 eVにピークをもつ黄緑色発光帯が支配的になる。これらの発光帯は、いわゆる自己活性ルミネッセンス (self-activated luminescence) といわれているものに相当しており、ZnSe結晶中の生来の欠陥が関与した発光と考えられている。^{28, 29, 35)}

以上述べてきたPLあるいはELの測定結果から、ZnTe-CdTeおよびZnTe-ZnSeヘテロ接合ダイオードにおけるEL発光機構に関して、それぞれ図6.35および6.36に示したバンドモデルを与えることができる。ZnTe-ZnSeヘテロ接合の室温でのEL発光帯のピークエネルギー (図の L_1 に対応) がダイオードによって2.03~1.94

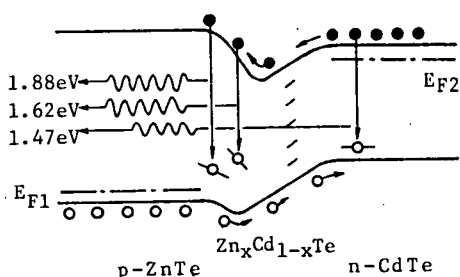


図 6.35 ZnTe-CdTe p-nヘテロ接合ダイオードにおける発光機構のモデル

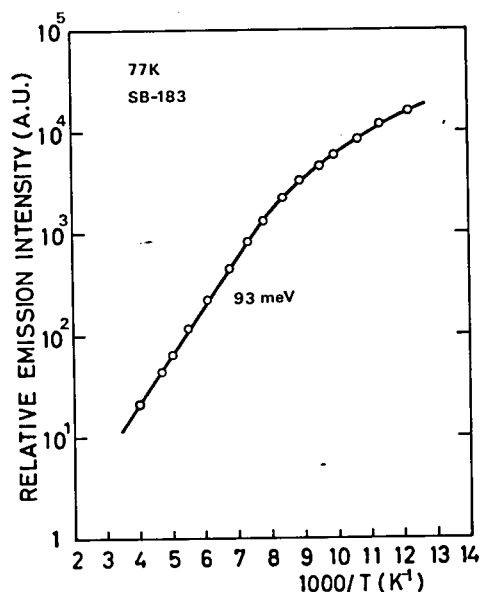


図 6.34 青色 EL 発光ピーク (L_3) 強度の温度依存性

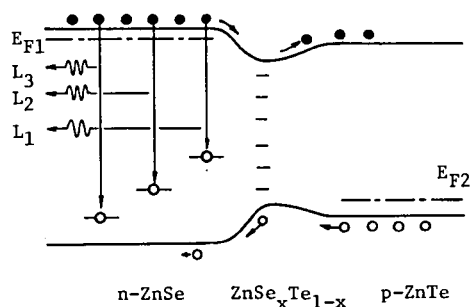


図 6.36 ZnTe-ZnSe p-nヘテロ接合ダイオードにおける発光機構のモデル

eVの範囲に分散しているのは、この発光帯がZnSeの生来の欠陥 (自己活性ルミネッセンス) あるいはCuのいずれかが関与しているためである。 L_4 は、K. Ikeda等³⁶⁾のZnSe-SnO₂ヘテロ接合ダイオードにおけるELスペクトルとの対応関係から、中性ドナーに束縛された励起子発光線と考え得る。

6-7 発光特性に関する考察

これまでに述べてきた発光特性の測定結果から、本研究におけるヘテロ接合ダイオードの発光動作機構について図6.11および6.12に示したエネルギーバンドモデルを基礎にして考察する。

まず、図6.12(a)に示したモデルにより、SB系ダイオードの発光機構を考える。¹²⁾ このモデルにおいて、ZnSeの自由電子に対するポテンシャル障壁はZnTeの自由正孔に対するポテンシャル障壁に比べて小さい。また、図6.14に示したように、順方向バイアスにおける立上り電圧は約0.9~1.5Vであり、上述し

たポテンシャル障壁より小さい。さらに、順方向電流は低バイアスで $I \propto \exp(\alpha V)$ に従う。これらの事実は、前節で述べたように順方向電流が界面準位を介したトンネル電流により支配されていることを示すものである。もちろんトンネル制限電流領域においては発光は観測されない。順方向バイアスを増大させて行くと、ZnSe 中の自由電子の一部は界面準位を介して非輻射的に再結合して消滅するが、大部分の電子は ZnTe 中の自由正孔と比較してそのポテンシャル障壁が低くかつ移動度が高いことから、ZnTe 中へ注入されるようになる。しかしながらこのようなバイアスはまだ ZnSe 中へ正孔を注入するに十分ではない。さらにバイアスを増大させると、注入される正孔は界面準位を介した電子との再結合によって幾分は減少するが、ZnSe 中への正孔注入が生ずるようになる。この状態での $I-V$ 特性は $I \propto V_a^n$ という累乗の法則に従うようになる。室温では $n=1$ となって直列抵抗制限電流が、77K では $n=2\sim 3$ となって複注入制限電流が、それぞれ支配する $I-V$ 特性を示す。上述したモデルによれば ZnTe への電子注入が比較的低バイアスで生ずることになり、ZnTe 側で EL 発光することが予想されるが、実際には EL は ZnSe 側でのみ生じている。ヘテロエピタキシャル成長においては、格子定数および熱膨張係数のミスマッチによって一般に成長層中に格子欠陥（主に転位）が生じ、この格子欠陥が非輻射再結合中心として重要な役割を演ずることが知られている。³⁷⁾ ZnTe-ZnSe ヘテロ接合では格子定数のミスマッチは 7% もあり、上述の事柄がこのヘテロ接合系においても成立つものとすれば、成長層 ZnTe は高濃度の格子欠陥を含むことになり、ZnTe 側へ電子が注入されてもこの物質からの輻射再結合は期待できないことになる。

他方、SZ 系や ASB 系ダイオードにおいても、基本的には上述した SB 系ダイオードの動作機構を適用し得る。図 6.12(b) に示したエネルギーバンドモデルは、SZ 系ダイオードに近似的に対応したものである。この場合には、混晶層の形成によって電子ならびに正孔に対するポテンシャル障壁が低くなり、キャリアの閉じ込め（confinement）効果が存在するので効率のよい EL 発光が期待されるが、この混晶層には高密度の界面準位が空間的にもエネルギー的にも分布しているので、この準位を介しての非輻射再結合が支配的となり、この混晶層領域での EL 発光は生じない。

以上述べてきたモデルによって、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードの動作機構を説明し得るが、SB 系あるいは ASB 系と SZ 系ダイオードにおける電気的特性および発光特性における相異は、ダイオードの素材となる試料の育成に使用された溶媒 Bi と Zn の化学的性質の相異に起因するものではなく、主としてエピタキシャル成長温度の相異に起因するものと考えられる。

ZnTe-CdTe ヘテロ接合の場合、77K において EL 発光が観測されたが、この状態における $I-V$ 特性は複注入領域であり、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合における低温での動作機構と類似したモデルで説明し得る。しかしながら、EL スペクトルは図 6.24 に示したように、CdTe 側での注入正孔の輻射再結合による成分を持っている。これは、このヘテロ接合の界面領域が ZnTe-ZnSe ヘテロ接合より厚く、したがって混晶形成によって両物質のミスマッチによる歪がかなり緩和されていることに起因していると思われる。また逆に、この混晶層の存在がジュール熱発生の原因となって EL 量子効率を低下させると考えると、外部量子効率の低い理由を説明し得る。

ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードが、77K で青色、緑色および赤色の EL を呈することは、ダイオード素材試料の成長時の Cu による汚染と密接な関係がある。成長系を十分清浄に保ちながら成長させた

ZnTe-ZnSe ヘテロエピタキシャル成長試料を素材としてダイオードでは、再現性よく青色 EL を呈することは、緑色あるいは赤色 EL が Cu 汚染に基づくものであることを示している。ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードは室温においても図 6.25 に示したように約 2.60 eV に青色スペクトル成分を持っている。これらの事実を考え合せると、まずヘテロ接合素材 ZnSe 単結晶の結晶性の問題（自己活性ルミネッセンスを抑えるためには生来の欠陥濃度を制御し得なければならない。）および成長時における意図しない外来型不純物（とくに Cu）の混入の問題等を解決することにより、また少数キャリア注入効率を高める工夫を行うことによって、青色 EL ダイオード実現の可能性はより一層高まることと思われ、今後の研究が大いに期待される。

6-8 ま と め

本章で得られた結果ならびに成果を以下にまとめる。

液相ヘテロエピタキシャル成長法によって育成した試料を素材として ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合ダイオードを製作し、その電気的特性ならびに発光特性を測定した結果、以下のような点が明らかになった。

- (1) ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe p-n ヘテロ接合ダイオードはその遷移領域にエネルギー的にも空間的にも分布した界面準位を含む混晶層（s 層）が形成されており、いわゆる p-s-n 接合形態となっていることを示した。
- (2) これらのダイオードの電流-電圧特性は、s 層あるいは s 層内の界面準位の影響を受けるので拡散電流モデルでは説明できず、ZnTe-CdTe ヘテロ接合の場合には、低順バイアス領域では半絶縁性の s 層を流れる単一キャリア（正孔）による空間電荷制限電流によって、電流が制限されるというモデルで実験結果を説明し得ることを示した。また ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の場合、低順バイアス領域における電流輸送機構は、界面準位を介した再結合-トンネルモデルによって説明できることを示して、両ヘテロ接合とともに、低順バイアス領域における少数キャリア注入効率は、きわめて小さいことを指摘した。高順バイアス領域では、ZnTe-CdTe ヘテロ接合における電流は複注入電流によって支配されることを示し、一方 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合においては、電流は再結合-トンネル機構から直列抵抗制限電流（室温）あるいは、複注入電流（77K）によって支配されることを示した。逆方向特性は、両ヘテロ接合ともにツェナー機構で説明できるが、高バイアス領域ではマイクロプラズマ現象を伴うなだれ破壊機構が支配的になることを述べた。
- (3) ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe ヘテロ接合における注入型エレクトロルミネッセンス（EL）について研究し、その発光スペクトル、発光強度の電流依存性および外部量子効率を測定して発光特性を明らかにするとともに、ホトルミネッセンス（PL）の測定により、その発光機構に関する検討を行った結果、以下の諸点に関する知見を得た。
 - (i) ZnTe-CdTe ヘテロ接合は、室温ではほとんど EL を観測できなかったが、77K で 1.47 eV, 1.62 eV および 1.88 eV にピークをもつ EL スペクトルを呈した。一方 ZnTe-ZnSe ヘテロ接合は、室温で 1.94 ~ 2.04 eV にピークを持つ幅広いスペクトルの EL を呈し、しばしば 2.62 eV に副ピークをもつことがあ

あった。77Kでは一般に、1.98 eVの赤色発光帯 (L_1)、2.32 eVの緑色発光帯 (L_2) および 2.70 eV と 2.78 eVの青色発光帯 (L_3 と L_4) から成立つスペクトルをもち、ダイオード素材試料の成長条件に依存して、これらのうちのいずれか一つの発光帯が支配的になることが観測された。

(ii) これらのヘテロ接合における EL 発光強度 L はダイオード電流 I に対して一般に $L \propto I$ という関係があり、電流輸送機構から期待される $L-I$ 特性と一致することを示した。しかしながら L_3 が支配的な EL 発光を示すダイオードでは、 $L \propto I^n$ ($n = 1.6 \sim 3.0$) となり、簡単なモデルでは説明できず今後の課題として残された。また外部量子効率 η_{ext} は、ZnTe-CdTe ヘテロ接合では 77K で約 10^{-3} であり、また ZnTe-ZnSe ヘテロ接合においては、室温で最大約 5×10^{-3} 程度の値を示し、77K では青色 EL で 2×10^{-3} 、緑色 EL で 10^{-4} および赤色 EL で 4×10^{-3} であった。

(iii) PL の測定によって、EL 発光機構に関する検討を行った結果、ZnTe-ZnSe ヘテロ接合の EL 発光はすべて ZnSe 側から生じていること、すなわち正孔注入による ZnSe 側での輻射再結合によって生じていることを明らかにした。そして赤色発光帯 L_1 は伝導帯から深い Cu アクセプターへの遷移あるいは生来の欠陥による自己活性ルミネッセンスのいずれかが関与したものであり、緑色発光帯 L_2 は伝導帯から浅い Cu アクセプターへの遷移に基づく発光であることが判明した。さらに青色発光帯 L_3 は伝導帯から約 90~100 meV のイオン化エネルギーをもつ未知のアクセプター準位への遷移による発光であり、 L_4 は中性ドナーに束縛された励起子発光によるものであることを示した。他方 ZnTe-CdTe ヘテロ接合の場合には、1.47 eV の発光帯は CdTe 側への正孔注入による輻射再結合に基づいており、また 1.62 eV および 1.88 eV の発光帯は、いずれも ZnTe へ Cd が拡散した ZnTe : Cd 領域での発光であることを述べた。

(iv) ヘテロ接合ダイオードの順方向バイアスのもとにおける EL 発光動作機構に関する考察を行い、遷移領域に形成される混晶層あるいは界面準位が EL 発光特性に大きな影響を与え、また EL 量子効率を低下させる原因となることを指摘した。また、とくにエピタキシャル成長時の Cu の汚染を避け、かつ遷移領域の界面準位密度を減少させる工夫を行うことによって、室温においても効率の良好な青色 EL 実現の可能性のあることを述べた。

文 献

- 1) W. Shockley : (1951. U. S. Patent, 2,569, 347).
- 2) H. Krömer : Proc. IRE 45 (1957) 1535.
- 3) IBM J. Res. Develop. 4 (1960) pp. 247-302.
- 4) R. L. Anderson : Solid-State Electr. 5 (1962) 341.
- 5) A. G. Milnes and D. L. Feucht : *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, New York, 1972).
- 6) I. Hayashi and M. B. Panish : J. appl. Phys. 41 (1970) 150.
- 7) L. Esaki and P. Tsu : IBM J. Res. Develop. 14 (1970) 61.
- 8) *Proc. Internatl. Conf. Phys. Chem. Semiconductor Heterojunctions and Layer Structures*, (Akadémiai Kiadó, Budapest 1971).

- 9) S. Fujita, S. Arai, K. Itoh, F. Moriai and T. Sakaguchi : Appl. Phys. Letters **20** (1972) 317.
- 10) S. Fujita, S. Arai, F. Moriai and T. Sakaguchi : Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) 1094.
- 11) S. Fujita, F. Moriai, S. Arai and T. Sakaguchi : Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) 1841.
- 12) S. Fujita, S. Arai, F. Itoh and T. Sakaguchi : J. appl. Phys. **46** (1975) (to be published).
- 13) A. R. Riben and D. L. Feucht : Solid-State Electr. **9** (1966) 1055.
- 14) W. Shockley : Bell Syst. Tech. J. **28** (1949) 435.
- 15) V. U. Dolega : Z. Naturforschg. **18A** (1963) 653.
- 16) S. S. Parlman and D. L. Feucht : Solid-State Electr. **7** (1964) 911.
- 17) A. R. Riben and D. L. Feucht : Int. J. Electr. **20** (1966) 583.
- 18) J. P. Donnelly and A. G. Milnes : Proc. IEE **113** (1966) 1468.
- 19) J. P. Donnelly and A. G. Milnes : Trans. IEEE **ED-14** (1967) 63.
- 20) W. Franz : Handb. Phys. **17** (1956) 155.
- 21) W. G. Oldham and A. G. Milnes : Solid-State Electr. **7** (1964) 153.
- 22) J. Bardeen : Phys. Rev. **71** (1947) 717.
- 23) 伊藤国雄 : 京都大学工学修士論文 (1971年3月)
- 24) B. Segall : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Pub. Co., 1967) p. 48.
- 25) M. A. Lampert : Phys. Rev. **125** (1962) 126.
- 26) T. Ota, K. Kobayashi and K. Takahashi : J. appl. Phys. **45** (1974) 1750.
- 27) R. Ishikawa and T. Mitsuma : Japan. J. appl. Phys. **5** (1966) 1171.
- 28) S. Shionoya : *Luminescence of Inorganic Solids*, edited by P. Goldberg (Academic Press, New York, 1966) p. 205.
- 29) S. Iida : J. Phys. Soc. Japan **25** (1968) 177.
- 30) M. Aven and D. A. Cusano : J. appl. Phys. **35** (1964) 606.
- 31) M. Aven and R. E. Halsted : Phys. Rev. **137** (1965) A228.
- 32) I. A. Mironov and L. Ya. Markovskii : Soviet Phys. Solid-State **6** (1965) 1779.
- 33) D. C. Reynolds, L. S. Pedrotti and O. W. Larson : J. appl. Phys. **32** (Suppl.) (1961) 2250.
- 34) P. J. Dean and J. L. Merz : Phys. Rev. **178** (1969) 1310.
- 35) D. Curie and J. S. Prener : *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, edited by M. Aven and J. S. Prener (North-Holland Pub. Co. 1967) p. 433.
- 36) K. Ikeda, K. Uchida and Y. Hamakawa : J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 1985.
- 37) G. B. Stringfellow and P. E. Greene : J. appl. Phys. **40** (1969) 502.

第 7 章 結 論

本研究においては、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体 ZnTe の発光材料としての応用の可能性を明らかにするために不可欠な良質の単結晶の育成、それらの電気的光学的特性に関する評価ならびにルミネッセンスの発光機構に関する研究を行い、それらの成果を基礎として注入型 EL デバイスを製作して、その電気的特性ならびに EL 特性について論じた。その結果、とくに結晶育成の観点からは、液相エピタキシャル成長法がⅡ-Ⅵ族化合物の結晶育成に応用し得ることを示し、また光物性の観点からは、 ZnTe の発光機構を明らかにし、さらに発光デバイスの観点からは、この分野において実現が望まれている青色 EL に関して、本研究で行われた ZnTe と ZnSe との組合せによるヘテロ構造により、その実現の可能性が存在することを指摘した。

以下に本研究で得られたおもな成果を要約すると、つぎのようになる。

- (1) 気相成長、溶液成長および変型ブリッジマン法によって ZnTe バルク単結晶を育成し、その育成条件について検討した。とくに変型ブリッジマン法によって、先端を特殊な形状に加工したアンプルを使用し、炉の温度勾配を $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、アンプルの降下速度を 1.3 mm/h にした場合に、最大 $16\text{ mm}\phi\times 40\text{ mm}$ の大きさの単結晶を得ることができた。
- (2) ZnTe および CdTe を液相エピタキシャル成長法によって育成し、平坦性均一性の良好な成長層を得ることに成功した。成長層形態に対する成長条件の影響を実験的に調べ、溶媒として Bi あるいは Zn を採用し、基板結晶方位を (111) B 面に選び、さらに保持温度をできる限り低い温度に選定することが、良好なエピタキシャル成長層を得るための重要な要素であることを指摘した。さらに成長層形態の成長パラメータ依存性が、構成的過冷却現象によって支配されているというモデルで成長層形態を定性的に説明し得ることを示した。
- (3) 結晶性、電気的特性およびホトルミネッセンス (PL) の特性から、 ZnTe バルク単結晶の評価を行った。すなわち、電気的特性の測定結果に一準位近似式を適用してアクセプターのイオン化エネルギー E_A 、アクセプター濃度 N_A およびドナー濃度 N_D を求め、 N_A の増加に従って補償比 N_D/N_A の値が増加することが明らかになった。また N_A が 10^{19} cm^{-3} 以上になると、アクセプター準位がバンドを形成し、低温領域 (77 K 以上の温度領域) で不純物伝導を示すことを初めて見出した。P, As あるいは Li 等の浅いアクセプター不純物をドーブした単結晶は吸収端近傍の発光ピークエネルギーを持つ比較的強い緑色 PL を呈し、とくに溶液成長法により育成した $\text{ZnTe}:\text{Li}$ はきわめて強い緑色 PL を呈することから、この育成法は、非輻射再結合中心の少ない単結晶の育成方法となり得ることを指摘した。
- (4) 液相エピタキシャル成長層を X 線ディフラクトメータ法および背面ラウエ法によって調べ、成長層の単結晶性を確認した。また ZnTe 単結晶上の CdTe および ZnSe 単結晶上の ZnTe のそれぞれのヘテロ構造試料の界面の結晶状態を E.M.X. および光透過特性から調べ、界面近傍には成長温度の増大とともに組成の変動が一様でない $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ あるいは $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 混晶層が存在することを確認した。またへ

テロエピタキシャル成長層の PL は一般にその強度がバルク単結晶に比べて小さいことを観測し、ヘテロ構造における両物質の格子定数および熱膨張係数のミスマッチによる歪の影響が成長層に及んでいるものと解釈した。

- (5) ZnTe:O の等電子的トラップに束縛された励起子輻射再結合による赤色 PL の熱処理効果に関しては、ZnTe における生来の欠陥である Zn 空孔と O とが非輻射的な複合欠陥を形成し、さらに O の等電子的位置 (Te 格子点) へ置換した状態は、エネルギー的にみて複合欠陥の作るエネルギーよりも高い状態である (準安定状態) とするモデルを提案して、観測された現象が説明できることを示した。
- (6) ZnTe の吸収端近傍発光の発光機構について研究した結果、観測されたルミネッセンスの振舞は、従来報告されている発光機構のモデルでは説明できず、本研究で得られた実験結果をもとにして 4-7 で述べた発光機構に関する新たなモデルを提案した。
- (7) ZnTe MIS 型ダイオードを製作し、その電気的特性および注入型エレクトロルミネッセンス (EL) に関する研究を行った。その結果、ダイオードの順方向電流は空間電荷制限電流によって支配されており、バイアスの増加とともに複注入電流が流れて EL 発光が生じることを示した。しかしながら、観測された EL の室温における外部量子効率 は赤色発光 (1.80 eV) で最高 10^{-4} であり、従来報告されている最高値に比べ、1桁程度低かった。これは主として高抵抗層の不均一性に由来していると考えられる。
- (8) 液相エピタキシャル成長法によって育成した ZnTe-CdTe および ZnTe-ZnSe のヘテロ構造試料を素材として、p-n ヘテロ接合ダイオードを製作し、それらの電気的特性とりわけ電流輸送機構を詳細に解析するとともに、注入型 EL 特性を明らかにした。本研究におけるヘテロ接合ダイオードの EL 外部量子効率は、ZnTe-CdTe ヘテロ接合ダイオードでは 77 K で 10^{-4} のオーダーであり、ZnTe-ZnSe 接合ダイオードでは室温において約 5×10^{-5} 、また 77 K では青色 EL で 2×10^{-3} 、緑色 EL で 1×10^{-4} および赤色 EL で 4×10^{-3} であった。とくに ZnTe-ZnSe ヘテロ接合ダイオードで青色 EL の実現の可能性を指摘した。

以上本研究における主な成果について述べてきたが、これらを基礎として II-VI 族化合物半導体 ZnTe の発光材料としての研究をさらに進めるにあたっての今後の課題および展望について述べる。

まず ZnTe を発光材料として位置づけるならば、最も重要なことは単結晶の問題である。本研究では種々の方法によってバルク単結晶の育成を試み、均一で大きな単結晶の育成技術を確立し、さらに液相エピタキシャル法を II-VI 族化合物結晶の育成に応用して、エピタキシャル成長技術も確立した。一方、発光半導体材料としては、単結晶においてもろろ輻射再結合中心となる不純物を制御し得ると同時に、非輻射再結合中心となる種々の格子欠陥を制御し得ることが要求される。これは固体のルミネッセンスにおける発光効率が直接それらの濃度比に依存するからに他ならない。したがって今後は単結晶の育成法と関連させて輻射再結合中心のみならず、非輻射再結合中心に関する理論的、実験的研究が必要であり、それらの結果をもとにして発光材料として良質の単結晶育成技術の確立をはかるべきであろう。それらの研究は ZnTe の光物性をより明確にするために大きく寄与するであろうし、さらに高効率の発光デバイス実現への手がかりを与えることにもなるであろう。

つぎに発光デバイス製作に関する問題を挙げることができる。ZnTe を含め、可視領域に対応する広禁

制帯幅をもったⅡ-Ⅵ族化合物半導体で接合デバイスを製作する際の最も大きな問題は自己補償の問題である。注入型 EL デバイスにおいては、少数キャリアの注入方式がその発光効率を決定する重要な要素となるが、この場合 p-n 接合による注入方式が現在のところ最も望ましいとされている。第5章で述べたように ZnTe は自己補償の程度がきわめて大きく、p-n 接合の形成は困難である。このような材料面での困難を克服する手段として、ZnTe を含むⅡ-Ⅵ族化合物において、非平衡状態下でのイオン注入法による p-n 接合形成に関する研究が進展して行くことと思われる。そして現在イオン注入法で大きな問題となっている“照射損傷”の解決へ向けての研究が良好な p-n 接合、したがって高効率の EL デバイス実現にとって、今後ますます重要性を増して行くであろう。他方 p 型および n 型半導体から形成される p-n ヘテロ接合は、自己補償による接合デバイス製作の難点を解決する有望な方法であると考えられるが、実際には本研究で行ったヘテロ接合においては界面準位が少数キャリア注入効率を低下させる原因となることが明らかになった。したがって、今後このような界面準位の制御に関する研究を推進して行くことが ZnTe を含め、Ⅱ-Ⅵ族化合物における発光デバイスの実現のために必要である。

以上述べてきた問題点の解決は容易なことではない。しかしながら、これらの問題点の解決へ向けてのより基礎的な研究は、発光半導体材料としての ZnTe の工学的価値を高めるものと期待される。

本研究の結果が、今後の ZnTe 発光半導体材料としての研究にいくらかでも参考になれば、筆者の望外の喜びである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり懇切なる御指導と御鞭撻を賜った京都大学工学部 故阪口忠雄教授に深甚なる感謝の意を表します。と同時に本研究半ばにして不帰の客となられたことは痛恨の極みであり、ここに慎しんで哀悼の意を表します。

本研究の後期にあつては、京都大学工学部 大谷泰之教授の御指導・御鞭撻を受け、ここに深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、京都大学工学部 田中哲郎教授、高木俊宜教授ならびに川端 昭教授にはつねに暖かい御激励を受けた。また京都大学工学部 野口 透助教授ならびに佐々木昭夫助教授には、本研究をまとめるにあたり多大の御指導・御援助を受け、さらに松原覚衛助教授、松波弘之助教授、塩崎 忠助教授ならびに更家淳司助手には終始有益な御討論・御助言を賜った。ここに深く感謝致します。

本研究の進展に際し、暖かい御助言と有益な御討論を賜ったシャープ中央研究所 猪口敏夫氏ならびに山内 豊氏、ZnSe 単結晶を提供していただき有益な御討論を受けた松下電器産業中央研究所 深井正一氏ならびに辻本好伸氏に深謝致します。

また本研究の過程で、京都大学工学部 園田武則助手ならびに市田浩三助手にはそれぞれ分光分析ならびに計算機解析に関し多大の御協力を得た。ここに厚く感謝致します。

さらに、元阪口研究室の多くの方々、具 正実氏、伊藤国雄氏、高瀬弥平氏、荒井晴市氏、盛合 文氏、林 寛氏ならびに多田 章氏には実験を進めるにあたって御協力・御援助を得た。また京都大学大学院工学研究科博士課程 竹田美和氏には本研究をまとめるにあたり御協力を得た。

本研究は以上のように多くの方々の御助力と御協力によって完成できたものであり、ここに深く謝意を表します。

なお、本研究中、第6章の研究に関して、昭和47年度文部省科学研究費補助金（奨励研究）を受けたことを附記しておく。

本 研 究 に 関 す る 発 表

- 1 'ZnSexTe_{1-x} 薄膜の液相エピタキシャル成長' 伊藤, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1970年10月
- 2 'Epitaxial Solution Growth of ZnTe on ZnSe' Shigeo FUJITA, Kunio ITOH, Seiichi ARAI and Tadao SAKAGUCHI : Japan. J. appl. Phys. **10** (1971) p. 516.
- 3 '液相成長による ZnSe-ZnTe ヘテロジャンクション' 藤田, 伊藤, 荒井, 阪口: 応用物理学会 1971年4月
- 4 '液相成長による ZnSe-ZnTe ヘテロジャンクション(II)' 藤田, 伊藤, 荒井, 阪口: 応用物理学会 1971年11月
- 5 'ZnTe on ZnSe 液相成長' 盛合, 荒井, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1972年4月
- 6 'Green Electroluminescence in ZnSe-ZnTe Heterojunctions by Liquid-Phase Epitaxial Growth' Shigeo FUJITA, Seiichi ARAI, Kunio ITOH, Fumi MORIAI and Tadao SAKAGUCHI : Appl. Phys. Letters **20** (1972) pp. 317-318.
- 7 'ZnTe on ZnSe 液相成長(III)' 盛合, 荒井, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1972年3月
- 8 'ZnTe : O のフォトルミネッセンス' 荒井, 盛合, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1972年9月
- 9 'ZnTe における吸収端近傍の発光スペクトル' 荒井, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1973年3月
- 10 'Zn 溶媒から液相成長させた ZnSe-ZnTe ヘテロ接合の諸特性' 盛合, 荒井, 藤田, 阪口: 応用物理学会 1973年3月
- 11 'Blue Electroluminescence in ZnSe-ZnTe Heterojunctions' Shigeo FUJITA, Seiichi ARAI, Fumi MORIAI and Tadao SAKAGUCHI : Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) pp. 1094-1095.
- 12 'ZnSe-ZnTe ヘテロ接合の青色発光特性' 藤田, 盛合, 荒井, 阪口: 応用物理学会 1973年10月
- 13 'I-Ⅶ族化合物半導体の液相エピタキシャル成長' 藤田, 阪口: 電気関係学会関西支部連合大会 1973年10月
- 14 'I-Ⅶ族化合物半導体の液相エピタキシャル成長' 藤田, 阪口: 電子通信学会半導体・トランジスタ研究会資料, SSD73-51 (1973-10)
- 15 'Preparation of ZnSe-ZnTe Heterojunctions by Liquid-Phase Epitaxial Growth' Shigeo FUJITA, Fumi MORIAI, Seiichi ARAI and Tadao SAKAGUCHI : Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) pp. 1841-1849.
- 16 'ZnSe-ZnTe ヘテロ接合におけるエレクトロルミネッセンス' 藤田, 阪口: 日本学術振興会光電相互変換第125委員会研究会資料' 第268号, 1974年2月
- 17 'Electrical Properties and Injection Luminescence in ZnSe-ZnTe Heterojunctions prepared by Liquid-Phase Epitaxy' Shigeo FUJITA, Seiichi ARAI, Fumi ITOH and Tadao SAKAGUCHI : J. appl. Phys. **46** (1975) (to be published)